

DU VIN

ÉTUDE

Sur la Vinification, les Principes constitutifs du Vin

ET

LES ADULTÉRATIONS DONT IL EST L'OBJET

SYNTHÈSE

Présentée et publiquement soutenue à l'École supérieure de Pharmacie de Montpellier

Le Juillet 1883

Par Victor GUIARD

Pour obtenir le grade de Pharmacien de 1^{re} classe

MONTPELLIER

IMPRIMERIE FIRMIN ET CABIROU FRÈRES

RUES DURAND ET LEVAT

1883

Professeurs

J.-E. PLANCHON ✕✕✕ (I. P. ☉). } Histoire naturelle des médicaments
Botanique.

L. SOUBEIRAN ✠✠✠✠..... Pharmacie.

E. PAUCHON, chargé de cours. . Physique.

B. CAUVY (I. P. 9) *Professeur honoraire.*

Agréés

MM. TH. MALOSSE ✠.

G. MASSOL.

N. . .

Secrétaire : F.-J. BLAISE.

NOTA. — L'École de Pharmacie de Montpellier n'accepte la responsabilité d'aucune des opinions émises par les candidats dans les Thèses ou Synthèses qui lui sont présentées.

A la Mémoire de mon Père

A ma Mère

A mon Frère

A mon Cousin le Dr P.-Firmin GUIARD

Ex-Interne des Hôpitaux de Paris

V. GUIARD.

A MES MAÎTRES DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

MM. les Professeurs Diacon, Jeanjean, Soubeiran, Planchon
et Pauchon

Meis et Amicis

V. GUIARD.

INTRODUCTION

Depuis que le phylloxera a étendu ses ravages dans tous les vignobles du midi de la France, le vin, qui faisait naguère la fortune de bon nombre de départements tels que l'Hérault, le Gard, l'Aude, la Gironde, la Charente-Inférieure, etc... ayant manqué, ou du moins la production ayant été de beaucoup inférieure à la demande, on a dû combler le vide immense, qu'ont creusé dans le commerce des vins les différents fléaux qui se sont successivement abattus sur la vigne.

Parmi les divers moyens mis en œuvre pour arriver à satisfaire la demande, on a largement usé de la falsification, qui en ce moment se pratique sur une vaste échelle, et avec une audace qui semble défier la raison, à tel point que certains industriels ont l'impudeur d'annoncer à la quatrième page des journaux qu'ils ont fait la synthèse du vin, et de mettre en vente des produits à l'aide desquels le négociant peu scrupuleux trompe le public.

De telle sorte que bon nombre de personnes, croyant absorber cette liqueur bienfaisante et réparatrice qu'on nomme le vin, ne boivent en réalité qu'un breuvage fabriqué de toutes pièces dans l'arrière-boutique du marchand!...

Ayant eu la bonne fortune d'être attaché au laboratoire de notre éminent Maître M. le professeur Jeanjean et ayant eu l'occasion, en travaillant à ses côtés, d'examiner de nombreux échantillons de vins soumis à ses habiles recherches par le commerce du Midi, nous avons pu nous

rendre compte de l'étendue du danger que présentent pour la santé publique les nombreuses adultérations dont le vin est l'objet.

Aussi, est-ce avec empressement que nous avons saisi l'occasion qui nous a été offerte de présenter, sous une forme concise et pratique, l'ensemble des connaissances que nous avons acquises à ce égard, durant notre séjour à l'Ecole Supérieure de Pharmacie de Montpellier.

Qu'il nous soit permis, avant d'entrer dans le cœur de notre sujet, d'exprimer à notre cher Maître M. le professeur Jeanjean toute notre reconnaissance pour les bontés dont il n'a cessé de nous combler pendant le cours de nos études, pour les conseils éclairés que nous devons à sa longue expérience et pour les nombreuses notes qu'il a bien voulu mettre à notre disposition.

Nous prions également M. le professeur Diacon, directeur de l'Ecole Supérieure de Pharmacie, d'agréer l'expression de notre gratitude pour les bontés sans nombre dont il nous a entouré pendant notre séjour à l'Ecole.

Que M. le professeur Léon Soubeiran veuille bien accepter aussi l'hommage de notre vive reconnaissance pour l'intérêt qu'il nous a témoigné, en nous communiquant les nombreuses notes qu'il avait réunies sur le sujet qui va nous occuper.

DIVISION

Notre travail comprendra trois chapitres :

I. Dans le premier nous nous occupons, après un rapide historique de notre sujet, de la vinification et des pratiques auxquelles elle donne lieu pour la fabrication des vins rouges et des vins blancs.

II. Le second chapitre est consacré à l'étude des principes constitutifs du vin. Après avoir énuméré les principes qu'on y rencontre, nous étudions spécialement et avec détails la détermination de *l'alcoolicité*, de *l'extrait sec*, des *cendres* et des *matières minérales*, de *l'acidité totale et des acides qui concourent à la formation du titre acide*, *crème de tartre*, *acides tartrique libre, malique et succinique*. Nous passons ensuite en revue les procédés de dosage du *sucré*, de la *glycérine*, du *tannin* et de la *gomme*. Ce chapitre se termine par l'étude de la matière colorante du vin.

III. Le dernier chapitre de notre travail est consacré à l'étude des principales adultérations dont le vin est l'objet, tant au point de vue de sa conservation et de son amélioration, qu'à celui des sophistications qui ont pour but de tromper l'acheteur sur la qualité de la marchandise vendue.

DU VIN

ÉTUDE

SUR LA VINIFICATION, LES PRINCIPES CONSTITUTIFS DU VIN

ET

LES ADULTÉRATIONS DONT IL EST L'OBJET

CHAPITRE PREMIER

VINIFICATION

Le vin est certainement la plus importante de nos boissons. Nous désignons sous ce nom la liqueur alcoolique acidule ou sucrée qui résulte de la fermentation du jus du raisin produit par les nombreuses espèces du *Vitis vinifera* (famille des *Ampélidées*).

Il nous est impossible de rien dire de précis sur les premières origines du vin. Il est probable que, comme la plupart des arbres à fruit, la vigne est originaire d'Orient. Son introduction en Gaule remonte à des époques très-éloignées. Les plus anciens documents que nous possédions sur la vinification, c'est-à-dire l'art de transformer en vin le suc renfermé dans les baies du raisin, nous la montrent connue de tous les pays qui ont possédé la vigne.

Le peuple hébreu semble l'avoir cultivée avec un certain succès, ainsi qu'on peut s'en rendre compte à la lecture des livres juifs ; les Grecs aussi ont excellé de toute antiquité dans l'art de fabriquer le vin.

La vendange est le couronnement des travaux du vigneron. Chez les Hébreux, la vendange était l'occasion de grandes réjouissances ; on recueillait le jus dans de grandes cruches en terre et on l'y faisait fermenter ; quelquefois, on le faisait cuire pour le réduire à l'état sirupeux.

Chez les Romains, également, la vendange était le sujet de fêtes que poètes et artistes ont célébrées à l'envi.

Homère dit à propos des vendanges : « Des jeunes filles et des jeunes gens se livrent à une joie folâtre en recueillant dans des corbeilles de jonc les fruits de la vigne, aussi doux que le miel ; au milieu d'eux, un enfant tire des sons agréables d'une lyre harmonieuse et chante d'une faible voix en pinçant des cordes sonores ; ses compagnons lui répondent et le suivent en frappant la terre en cadence. »

De nos jours, si la même joie règne parmi les vendangeurs, on est toutefois plus prosaïque qu'au temps jadis.

A la suite de beaux jours de septembre ou d'octobre, suivant la température ou le climat, dès que le raisin est mûr, ce qu'on reconnaît à ce que le pédoncule prend une teinte brun rougeâtre, que la peau des grains s'attendrit et que le liquide qu'ils contiennent devient sucré, puis visqueux, on recueille le raisin dans des paniers et on le transporte au cellier où il est différemment traité, suivant que l'on veut avoir des vins rouges ou des vins blancs.

Vins rouges. — Pour les obtenir, on foule le raisin après l'avoir versé dans de grandes cuves en bois ou en maçonnerie et après lui avoir fait subir, dans certains cas, l'opération de l'égrappage, c'est-à-dire après avoir enlevé mécaniquement les râfles. Cette opération s'effectue, soit à l'aide d'une fourche à trois dents, soit à l'aide d'un crible, soit encore au moyen d'un cylindre à claire-voie. On doit la pratiquer lorsque les vins sont naturellement âpres, durs, chargés de matières

tannantes et très-alcooliques ; si, au contraire, les vins sont légers et susceptibles d'une conservation difficile, on ne doit pas égrapper.

Le *foulage* s'effectue, soit sous les pieds de l'homme, soit à l'aide de machines dont la plus ordinaire consiste en deux cylindres se mouvant en sens inverse et s'appuyant l'un sur l'autre. Le premier procédé, plus primitif, nous paraît de beaucoup préférable, puisque c'est le seul qui permette d'écraser suffisamment les grumes sans toucher aux pépins, qui ne peuvent ainsi céder au moût une certaine quantité de l'huile essentielle et des principes amers qu'ils renferment.

Un moyen simple d'opérer l'*écrasage* consiste à l'effectuer sur un plancher troué placé au-dessus d'une cuve ; le liquide s'écoulant à mesure qu'il sort des fruits, il est plus facile d'écraser tous les grains et d'éliminer à volonté une quantité plus ou moins grande de râfles restées sur la plate-forme.

Une fois les raisins écrasés, on les abandonne à la fermentation dans de grandes cuves en bois ou bien dans des foudres contenus dans des celliers clos.

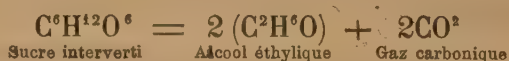
Analysons maintenant les phénomènes qui vont prendre naissance dans la cuve. La matière qui constitue le raisin, séparée du cep, est vouée à la destruction : des végétations cryptogamiques s'en emparent bientôt, désagrègent et dénaturent les tissus aux dépens desquels elles vivent et, par des simplifications successives, elles ont mission de ramener la constitution de leurs éléments à celle des matériaux purement minéraux qu'une végétation nouvelle utilisera plus tard. C'est cette destruction inévitable qui commence et s'opère sur place lorsque le raisin, blessé dans certaines parties sous l'influence de conditions météorologiques défavorables, pourrit et se décompose avant d'être récolté.

Les procédés suivis dans la fabrication du vin n'ont pas pour résultat de supprimer ces lois naturelles et les tendances qui

en sont la conséquence; seulement, ils en régularisent les effets dans un sens bien défini qui est caractérisé par la production des phénomènes de fermentation qui s'accomplissent dans la cuve. Ces phénomènes spéciaux aboutiront, après cette première période d'altération du jus de raisin, à la formation du vin.

Le sucre qui existait dans le moût du raisin disparaît dans l'acte de la fermentation qui a pour agent un champignon du genre *Saccharomyces*, le « *Saccharomyces cerevisiæ* ». C'est la *levûre de bière*, ainsi nommée parce qu'elle se développe facilement dans le moût d'orge germée qui sert à préparer la bière. Le sucre du raisin est un sucre cristallisable qui est formé de parties égales de glucose et de lévulose: c'est du sucre interverti qui provient d'une transformation qu'a subie la saccharose qui existait préalablement dans le raisin.

La levûre de bière est un ferment aérobie, c'est-à-dire un être organisé qui vit et se développe au sein de l'oxygène de l'air; c'est cet oxygène que la levûre fixe sur le sucre interverti pour le transformer en alcool et en anhydride carbonique.



Gay-Lussac admettait que cette équation représentait le dédoublement qui se produit dans l'acte de la fermentation quand du sucre interverti se trouve placé dans des circonstances favorables, en présence de la levûre.

Mais M. Pasteur a démontré que cette relation n'est exacte que pour les 0,95 de la quantité de sucre. Les cinq autres parties contribuent à fournir de la glycérine et de l'acide succinique.

D'après M. Pasteur, ces derniers produits sont des termes constants de la fermentation alcoolique et servent à nourrir la levûre qui augmente de poids.

Quoi qu'il en soit, dès que la fermentation dont nous venons de parler commence, le marc se soulève par suite d'un dégagement abondant de gaz carbonique; il se forme à la surface du moût une couche que l'on doit quelquefois briser et qui porte le nom de *chapeau*. Certains pensent que la matière colorante contenue dans les peaux et les râfles ainsi soulevées ne se dissout pas aussi complètement; c'est dans ce but qu'on a songé à maintenir les marcs dans le moût en fermentation, soit en fixant à la partie supérieure de la cuve un double fond percé de trous ou formé de lattes peu adhérentes les unes aux autres, soit tout simplement en repoussant les râfles dans la cuve trois ou quatre fois dans la journée.

Mais, d'après les expériences du professeur *Nessler* (*Moniteur Scientifique*, 1878, page 326), les râfles ne fourniraient pas de matière colorante; bien au contraire, elles en détermineraient la précipitation: c'est pour cette raison que, dans certains endroits, on a l'habitude de soumettre le raisin à l'égrappage avant de le porter à la cuve.

La première fermentation dite *fermentation tumultueuse* dure de trois à dix ou douze jours suivant la température ambiante et la quantité de sucre à transformer. Quelquefois, on abandonne le tout un mois et plus avant de soutirer le vin formé; mais c'est là une mauvaise pratique.

Dès que le dégagement de gaz carbonique s'arrête, ce que l'on peut reconnaître par ce fait que le *chapeau*, d'abord soulevé par le gaz carbonique, retombe et s'affaisse, ou bien encore en prenant dans un vase de verre placé à côté de la cuve une petite quantité de liquide en fermentation, et en s'assurant qu'il ne s'y produit plus de mousse, on procède à la *décuvaison*. Le vin ainsi obtenu, qui est toujours plus ou moins trouble, est mis dans des tonneaux où on le conserve un certain temps avant de le livrer à la consommation, à une température basse et constante qui ne doit pas dépasser 10°.

Il se fait bientôt deux couches au sein du liquide : une couche supérieure claire et limpide ; l'autre, au contraire, boueuse, épaisse et constituant la *lie* du vin. Peu à peu, la température du vin, qui était bien supérieure au début à celle de la cave, s'abaisse, et, lorsque toute fermentation a cessé, on remplit exactement les fûts et on les ferme au moyen d'une bonde en bois entourée d'un linge. A partir de ce moment, on doit avoir le soin de maintenir les tonneaux constamment pleins pour remplacer la déperdition incessante due à l'évaporation ; cette opération porte le nom d'*ouillage* ou *remplissage*.

On comprend, en effet, que la conséquence de cette déperdition est la rentrée dans le tonneau d'une certaine quantité d'air dont l'action sur le vin pourrait à la longue devenir nuisible. Les mêmes recommandations s'appliquent aux vins qui, au lieu d'avoir été mis en tonneaux, ont été placés dans des foudres.

En dehors de l'opération de l'ouillage, il en est une autre qui, pour n'être pas aussi fréquente, n'est pas moins utile : nous voulons parler du *soutirage*.

Cette opération a pour but de séparer de la partie claire contenue dans les futailles la *lie du vin*, qui renferme, en outre de la crème de tartre qui s'est déposée, une grande quantité de levûre qui s'est produite pendant l'acte de la fermentation et qui s'est déposée à mesure que le liquide s'est enrichi en alcool. Généralement, on se borne à deux soutirages : le premier, que l'on effectue au mois de novembre ; le second, qui doit être fait avant le retour du printemps. Il suffira, ensuite, d'effectuer un nouveau soutirage tous les ans si le vin doit être conservé en tonneaux.

Tel est l'ensemble des opérations qu'il est nécessaire d'effectuer pour donner au jus de raisin fermenté toute la valeur qu'il est susceptible d'acquérir.

Quant au marc, c'est-à-dire au résidu de la grappe fermentée, après qu'on en a extrait le vin de premier jet ou le *vin de goutte*, on le soumet à l'action plusieurs fois réitérée d'une forte presse et on obtient ainsi le vin dit de *pressoir*. Le marc est ensuite soumis à des lavages qui ont pour but la production des *piquettes*. On appelle *piquette proprement dite* le résidu de la lixiviation des marcs par un volume d'eau égal au volume de vin obtenu à l'aide des grappes qui ont fourni le marc.

La distillation de la piquette ou du marc lui-même dans un courant de vapeur d'eau fournit les *eaux-de-vie de marc*.

Généralement, d'après les expériences de Camille Saint-Pierre et de M. Foëx, directeur de l'Ecole d'Agriculture de Montpellier, le *vin de presse* est plus coloré, plus alcoolique et moins acide que le *vin de goutte* dans le rapport de 10 à 11.

Vins blancs. — Les vins blancs peuvent être préparés, soit avec des raisins blancs, soit avec des raisins colorés : on doit alors modifier, ainsi qu'il suit, les règles que nous avons énoncées dans ce qui a été dit à propos des vins rouges.

Tandis que les raisins rouges sont écrasés et le produit de cette opération introduit dans la cuve, les raisins blancs, au contraire, sont portés immédiatement au pressoir, écrasés sur la maie et soumis immédiatement au pressurage avant que la fermentation commence à se produire.

Le liquide ainsi obtenu est placé dans des tonneaux d'une contenance de 200 à 250 litres ; après 48 heures, la fermentation commence, des bulles crèvent à la surface du liquide et produisent une écume qui s'échappe par la bonde. Cette fermentation, qui marche moins vite que celle qui s'opère dans les cuves où se fait le vin rouge, dure de quinze à vingt jours.

On procède également à deux soutirages : le premier s'effectue par un froid assez vif, vers fin décembre ; le second, fin mars. Ce dernier peut être précédé d'un *collage* au blanc d'œuf.

D'après ce que nous venons de dire au sujet de la préparation des vins blancs, on comprend facilement qu'on pourra indifféremment se servir, soit de raisins blancs, soit de raisins rouges, puisque la matière colorante des raisins rouges restera dans le marc au moment de l'extraction du moût.

Ce que nous venons de dire s'applique à la préparation des vins secs, c'est-à-dire à ceux dans lesquels la fermentation a détruit tout le sucre. Quand on veut, au contraire, préparer des vins blancs doux, on soutire le vin clair avant que la fermentation ait détruit tout le sucre, on l'agite à l'air en le transvasant à plusieurs reprises, comme on le fait dans le Médoc et dans le Midi, dans des tonneaux remplis de vapeurs d'acide sulfureux, ou bien encore, comme on le pratique pour beaucoup de vins muscats, en additionnant la liqueur d'alcool pour arrêter la fermentation. Cette dernière opération porte le nom de *mutage*.

La clarification des vins blancs par un *collage* au blanc d'œuf laisse toujours à désirer : le vin reste plus ou moins trouble et présente un aspect nébuleux. Aussi emploie-t-on, de préférence, la colle de poisson qu'on délaie dans le vin blanc, après lui avoir donné la consistance d'une gelée par une macération suffisamment prolongée dans l'eau tiède.

CHAPITRE II

PRINCIPES CONSTITUTIFS DU VIN

Maintenant que nous savons ce que c'est que le vin et comment on l'obtient, nous sommes en mesure d'aborder un autre problème : celui qui consiste à rechercher la nature et la proportion des divers matériaux contenus dans ce liquide.

D'après ce que nous savons sur sa préparation, le vin doit être d'une nature très-complexe ; toutefois, l'eau et l'alcool en forment la majeure partie.

Ces deux matières principales sont accompagnées de celles que la fermentation a respectées dans le moût et de celles qu'elle a fournies aux dépens du jus.

Nous devons donc retrouver dans le vin, d'abord les matériaux qui préexistaient dans la grappe, puis ceux qui ont pris naissance dans l'acte de la fermentation.

Parmi les matériaux qui existaient déjà dans la grappe, notons :

1° Une petite quantité de *sucres réducteurs*, mélange de glucose et de lévulose qui a échappé à la fermentation ;

2° Des *matières pectiques* ;

3° De la *gomme* ou une matière qui lui est analogue et possède les mêmes réactions ;

4° Des *matières grasses* provenant en partie des pépins et dissoutes par l'alcool ;

5° Des *matières colorantes* solubles dans la liqueur fermentée et se formant ou s'oxydant peu à peu sous l'influence de l'air. Ce sont d'abord une matière colorante jaune et dans

les vins rouges une matière colorante bleue qui rougit en présence des acides. La première est l'*œnoline* de Glénard ; la seconde, l'*œnocyanine* de Maumené ;

6° Un *tannin* spécial existant surtout dans les vins rouges ;

7° Des *matières albuminoïdes* en faible proportion ;

8° De la *crème de tartre* ($C^4 H^4 KO^6$) et du *tartrate de calcium* ($C^4 H^4 Ca O^6$) ;

9° Des *acides tartrique et malique* en partie libres, en partie combinés à de la *potasse*, de la *chaux*, de l'*alumine*, de la *magnésie* et du *fer* ;

10° Des *sels minéraux* et principalement du *phosphate calcique* qui représente une notable proportion des cendres du vin ; ce phosphate de chaux est accompagné d'une petite quantité de *sulfates alcalins* et *alcalino-terreux* et d'une trace de *chlorures*.

Parmi les matériaux qui ont pris naissance par la fermentation, notons :

1° L'*alcool éthylique* ou *vinique*, plus une certaine quantité d'alcools *homologues* supérieurs, alcools *propylique*, *butylique*, *amylique*, *caproïque*, *cénanthylique*, etc., dont la proportion varie avec les cépages. Notons également la présence du *glycol* qui n'avait pas été signalée dans la fermentation vineuse avant les travaux de M. Henninger.

2° La *glycérine*, alcool trivalent qui, ainsi que l'a montré M. Pasteur, est un produit constant de la fermentation alcoolique, et la *mannite*, alcool hexatomique dont on a signalé la présence dans quelques vins.

3° L'*acide succinique* qui accompagne toujours la glycérine.

Enfin, en outre de très-faibles quantités d'acides *cénanthique* et *butyrique*, d'*aldéhyde* et d'*éthers* provenant de l'action libre des acides sur les alcools du vin, il existe des *principes inconnus*, trop subtils et trop faibles en quantité

pour qu'il ait été possible, au moins jusqu'à présent, d'en déterminer la nature. Ce sont ces principes qui donnent au vin son goût et son bouquet.

Tels sont les principaux composés de nature organique ou inorganique qui entrent dans la composition de tous les vins.

Mais il est évident que, pour être fixé sur la nature et le degré de pureté d'un vin, on n'aura pas besoin, dans la plupart des cas, d'avoir recours à une analyse complète. Souvent, on doit se contenter de la reconnaissance ou du dosage de quelques-uns des éléments les plus importants, et, dans ces différents cas, la question peut être singulièrement simplifiée.

Pour certaines recherches spéciales, au contraire, on a besoin de pouvoir constater la présence de produits qui ne se trouvent qu'en proportion très-faible et dont l'étude présente de grandes difficultés, en raison même de cette circonstance.

Dans la pratique, la question est de beaucoup simplifiée et l'on se contente généralement de doser les éléments les plus essentiels qui font partie intégrante de tous les vins et jouent un rôle important dans les diverses opérations qui forment l'ensemble de la *vinification*.

D'abord, si dans un vin on dose successivement l'alcool, l'eau et le résidu laissé par l'évaporation à 100° qu'on nomme *extrait sec*, on obtiendra trois résultats qui fourniront des évaluations très-importantes pour l'analyse.

Nous nous occuperons donc, tout d'abord, de ces trois questions : dosage de l'alcool et détermination de l'eau et de l'extrait sec.

Viendront ensuite la recherche des matières minérales contenues dans les vins et la détermination des cendres.

Les acides libres du vin et le caractère d'acidité qui résulte de leur présence nous offriront ensuite un sujet d'études important, dans lequel nous comprendrons la recherche de l'acidité totale, le dosage particulier des différents acides et

celui de la crème de tartre.

Nous étudierons ensuite les diverses méthodes employées pour doser le sucre, la glycérine, le tannin et la gomme.

DOSAGE DE L'ALCOOL

La première chose à faire, quand on veut procéder à la recherche des principes constitutifs d'un vin, c'est de déterminer la proportion d'alcool qu'il contient. Bien des procédés ont été proposés pour arriver à cette détermination : nous n'avons pas l'intention d'entrer dans de longs détails sur chacun d'eux ; nous nous bornerons à donner toutes les indications nécessaires pour effectuer une détermination rigoureuse de l'alcoolité. Sous ce rapport, c'est le procédé de la distillation qui nous semble présenter le plus d'avantages à la fois, comme exactitude et comme célérité.

Le vin étant, non pas un mélange d'eau et d'alcool, mais une dissolution de matières minérales et organiques dans ce liquide, les indications de l'alcoomètre cessent de pouvoir en donner la richesse en alcool quand on y plonge cet instrument, la présence des matières dissoutes modifiant la densité du liquide alcoolique. On est donc obligé, pour pouvoir se servir de cet instrument, de procéder à la séparation des matières dissoutes d'avec l'eau et l'alcool, et c'est à Gay-Lussac que nous devons l'indication de ce procédé.

L'appareil employé par ce savant physicien se composait d'une chaudière en cuivre étamé, de la capacité d'environ 500 cent. cubes ; cette chaudière se fermait avec un chapeau de même substance, lequel était muni, à sa partie supérieure, d'une tubulure et d'un tube droit allant s'engager dans

un autre tube roulé en spirale et entouré d'un cylindre que l'on remplissait d'eau froide pour la condensation des vapeurs. On versait dans la chaudière 300 cent. cubes de vin préalablement mesurés dans une éprouvette graduée, puis on portait le liquide à l'ébullition après avoir fermé et disposé l'appareil.

Les vapeurs qui s'échappaient par la tubulure du chapeau allaient se condenser dans le serpentin et le liquide s'écoulait dans une petite éprouvette jaugée de 100 cent. cubes. Une fois cette éprouvette remplie jusqu'au trait 100, on arrêtait l'opération et on déterminait la richesse alcoolique du liquide obtenu en y plongeant l'alcoomètre et un bon thermomètre.

Comme le liquide sur lequel on opère ne représente que le tiers du vin employé, le chiffre obtenu était divisé par trois.

Les appareils employés par Gay-Lussac ont été successivement modifiés par les divers constructeurs, mais le principe en reste le même. Celui qui est le plus généralement répandu est le petit alambic de Salleron qui est entre les mains de tous les chimistes et de la plupart des négociants. Il est trop connu pour que nous en fassions la description et que nous indiquions la manière de s'en servir qui se trouve d'ailleurs tout au long dans l'instruction qui accompagne l'appareil.

Dans quelques cas particuliers, on doit modifier légèrement le mode opératoire suivi par Gay-Lussac pour obtenir des résultats exacts. En effet, supposons, par exemple, que le vin soumis à l'analyse renferme une quantité notable d'acides volatils, acides acétique, butyrique et autres. Ces acides étant volatils, on conçoit que la densité du liquide distillé aura été augmentée par la présence de ces produits volatils. Il est d'ailleurs facile de constater leur présence en y plongeant un papier de tournesol sensible qui rougit dans la plupart des cas.

Pour se mettre à l'abri de cette cause d'erreur dans la détermination du degré alcoolique, il faudra neutraliser préalablement le vin employé à l'aide de carbonate de soude.

Outre l'emploi de la distillation sur lequel est fondé le procédé que nous venons de décrire, on a proposé d'autres méthodes pour déterminer la richesse alcoolique des vins. Ces diverses méthodes sont fondées sur des propriétés de l'alcool dont l'influence est manifeste dans la composition du vin.

On a construit des appareils qui portent le nom d'*Ebullioscopes* et à l'aide desquels on déduit la richesse alcoolique du vin de son point d'ébullition.

Le principe de la méthode qui préside à la construction de ces instruments est le suivant :

On sait que l'eau bout à 100° sous la pression normale de 760 millimètres de mercure, tandis que l'alcool absolu bout à une température de 78°,4. Si l'on fait bouillir chacun de ces liquides séparément, la température d'ébullition restera constante pendant toute la durée de l'opération.

Si, au contraire, on fait bouillir des mélanges d'eau et d'alcool, on reconnaîtra que ces liquides bouillent à des températures comprises entre 78°,4 et 100° et d'autant plus rapprochées de ce dernier chiffre que le mélange contiendra moins d'alcool. La température d'ébullition est donc liée à la proportion d'alcool contenue dans le mélange, et l'on conçoit que, de la connaissance de la première, on pourra déduire la seconde. Il suffira de construire des tables donnant la concordance entre les richesses alcooliques et les températures d'ébullition, pour trouver par l'expérience la teneur en alcool d'un mélange d'eau et de ce dernier liquide.

Mais le vin n'est pas tout simplement une dissolution d'alcool dans l'eau ; il faudra tenir compte de cette circonstance, négligée par les premiers auteurs, que le vin contient d'autres substances dissoutes qui peuvent influencer sur le point d'ébullition.

Autre difficulté : si la température à laquelle un liquide commence à bouillir reste constante pendant toute la durée de l'ébullition, quand il s'agit de deux liquides parfaitement homogènes tels que l'eau ou l'alcool, il n'en est plus de même pour un liquide dont la composition varie à partir du moment où il est entré en ébullition ; tel est le cas du vin. Il faudra donc, de toute nécessité, noter exactement le moment où commencera l'ébullition, car c'est la température fournie à cet instant qui devra être prise pour celle du mélange et conduira à la détermination de la teneur en alcool.

Il faudra également noter exactement la pression barométrique au moment de l'opération, et faire la correction si l'on veut avoir des résultats exacts et comparables.

On conçoit que les premiers appareils construits dans cet ordre d'idées aient été d'abord très-imparfaits et n'aient fourni pendant longtemps que des résultats très-incertains. Contentons-nous de citer les noms des différents constructeurs : Brossard-Vidal, Tabarié, Conati, Ure, Salleron, Pohl et Sala. Le seul de ces instruments qui soit aujourd'hui d'un usage courant est celui de l'abbé Brossard-Vidal, modifié par Malligand, qui permet de déterminer avec une précision suffisamment grande, dans la plupart des cas, le degré alcoolique des vins.

On détermine, en Allemagne, la richesse alcoolique des vins à l'aide d'instruments fondés, non plus sur leur point d'ébullition, mais sur la force élastique de la vapeur qu'ils produisent. Ces instruments portent le nom de *vaporimètres*. Celui de Geissler, de Bonn, est très-répandu dans ce pays.

M. Silbermann a proposé de déterminer la composition d'un mélange d'eau et d'alcool et, par suite, la teneur alcoolique des vins en constatant la dilatation du mélange. Il a construit, à cet effet, un appareil auquel il donne le nom de *Dilatomètre alcoométrique* ; cet instrument est construit de telle façon

que l'échelle graduée donne immédiatement la richesse alcoolique du liquide essayé.

Il est fondé sur ce fait que l'eau et l'alcool, lorsqu'ils sont purs, se dilatent inégalement sous l'influence de la chaleur : l'alcool se dilate trois fois plus que l'eau pour la même augmentation de température. Les nombres suivants donnent la mesure exacte de cette différence de dilatation :

	Volumes à 0°	Volumes à 100°	Différences
Eau.....	1,0000	1,0432	0,0432
Alcool.....	1,0000	1,1254	0,1254

En partant de là, on voit que, si l'on prend un mélange d'eau et d'alcool, il se dilatera d'autant plus qu'il contiendra plus d'alcool. Il suffira de dresser des tables donnant la dilatation de mélanges d'eau et d'alcool en proportions connues pour qu'en observant la dilatation d'un mélange donné on puisse en conclure sa richesse en alcool.

Cet appareil, d'un maniement très-délicat, exige une trop grande habileté d'opération pour qu'il soit d'un usage courant.

M. Duclaux a fait construire un petit appareil qui permet d'évaluer la proportion d'alcool contenu dans un vin en se basant sur la diminution produite par l'alcool dans la tension superficielle des liquides qui en renferment.

A chaque mélange d'eau et d'alcool correspond une tension superficielle déterminée, et celle-ci peut s'évaluer en faisant écouler, à travers un compte-gouttes, un volume connu du mélange. Du nombre de gouttes obtenu, on conclut le titre alcoolique au moyen d'une table dressée d'après des expériences directes.

Le *compte-gouttes Duclaux*, basé sur ce principe, ne nous a pas donné les résultats satisfaisants que l'auteur nous avait fait espérer.

MM. Musculus et Valson ont construit un appareil auquel

ils ont donné le nom de *Liquomètre* ou *Capillarimètre* et qui permet d'évaluer la richesse alcoolique des vins, en déterminant la quantité dont ces liquides s'élèvent dans des tubes étroits en vertu des lois de la capillarité.

Cet instrument est formé par un tube capillaire fixé sur une planchette, et placé sur un verre devant recevoir le vin à essayer, de manière à plonger dans ce liquide.

Lorsqu'on veut opérer au moyen de cet instrument, il faut s'assurer que le tube est parfaitement propre : pour cela, on le lave avec soin en y faisant passer de l'eau et de l'alcool ; on met alors ce tube en place, de manière que la planchette soit bien horizontale et que l'extrémité du tube plonge dans le liquide à essayer.

On détermine par une légère aspiration l'ascension du liquide dans le tube, de manière à en mouiller les parois ; puis on relève le tube de telle sorte que la pointe inférieure reste en contact avec le liquide, mais sans y plonger. Lorsque la colonne est stationnaire, on lit sur l'échelle le point où elle s'est fixée, et le chiffre correspondant de la graduation exprime la richesse alcoolique du liquide essayé.

Signalons, en terminant, l'*Ebulliomètre Salleron*, analogue et construit d'après le même principe que l'ébullioscope Malligand, et un petit instrument construit par M. Périer, qui donne des résultats assez exacts et qui est basé sur la détermination de la tension de vapeur d'un liquide particulier au sein de la vapeur du vin.

DÉTERMINATION DU POIDS DE L'EAU ET DE L'EXTRAIT SEC

Nous commencerons par exposer la méthode à employer pour évaluer le poids de l'extrait sec donné par un vin, c'est-à-dire l'ensemble des matières qui s'y trouvent en dissolution dans

l'eau et l'alcool, abstraction faite de celles qui, gazeuses ou volatiles, doivent s'échapper pendant l'évaporation; cet extrait sec étant connu, il suffira de faire la somme de ce poids et de celui de l'alcool donné par une opération spéciale, puis de retrancher cette somme du poids total du vin sous un volume donné pour obtenir le poids de l'eau sous ce même volume. Nous négligerons le poids des substances volatiles auxquelles nous venons de faire allusion.

Pour effectuer la détermination de l'extrait sec laissé par un vin, on en prenait jadis 50 et même 100 cent. cubes, qu'on évaporait dans une capsule de Bayeux, au bain-marie d'eau bouillante, jusqu'à consistance d'extrait. On portait alors cette capsule et son contenu dans l'étuve de Gay-Lussac à une température de 100 degrés, jusqu'à ce qu'elle ne perdît plus de son poids. La capsule ayant été tarée à l'avance, l'augmentation de poids donnait le poids de l'extrait sec qu'il était facile de rapporter au litre.

Quelques observations suffiront pour faire toucher du doigt la défectuosité de cette méthode.

Il est d'abord facile de constater qu'à 100 degrés et même au-dessous le vin s'est notablement altéré pendant l'évaporation; le résidu est devenu brun, a perdu la belle couleur vermeille du vin, et la glycérine, dont le point d'ébullition est cependant situé vers 285° environ, a été partie entraînée mécaniquement par l'eau et l'alcool évaporés, de telle sorte que le poids du résidu est trop faible. De plus, on s'aperçoit facilement que, si l'on tient à obtenir un résidu qui ne change plus de poids à une température fixe, 100° par exemple, on ne peut y arriver exactement. On a proposé, pour éviter ces inconvénients, d'ajouter au vin un poids connu de sulfate de potasse, qui divise la masse, facilite l'évaporation et agit comme corps poreux. On obtient ainsi des nombres plus élevés; mais les résultats obtenus sont beaucoup plus exacts quand on

évapore 10 cent. cubes seulement du vin à analyser, et qu'on porte ensuite à l'étuve à 100° pendant quatre heures. La quantité de glycérine perdue est fort peu de chose et, si on a le soin d'opérer toujours dans les mêmes conditions, on obtient des résultats toujours comparables.

Dans les laboratoires, on obtient des résultats plus précis en évaporant le vin dans le vide de la machine pneumatique, en présence d'acide sulfurique concentré, et en ne dépassant pas la température ambiante.

M. Armand Gautier, dans son récent ouvrage sur la *Sophistication des vins*, page 149, décrit, ainsi qu'il suit, le mode opératoire qu'il a adopté pour la détermination du poids de l'extrait sec :

« Je verse, au moyen d'une pipette graduée, dans un grand verre de montre pouvant être recouvert très-exactement d'un autre verre semblable rodé sur ses bords, 5 cent. cubes de vin à analyser. Les deux verres tarés d'avance étant superposés aussitôt et serrés par une pince, on pèse exactement au demi-milligramme.

» Le verre de montre contenant le vin est alors placé durant deux jours dans le vide pneumatique en présence d'acide sulfurique ; puis, deux jours encore en été, six jours en hiver, en présence d'acides sulfurique et phosphorique à la fois, ce dernier étant d'ailleurs placé à un niveau inférieur à celui de l'acide sulfurique et séparé de lui par une toile métallique. Le vin se dessèche ainsi peu à peu en conservant sa belle couleur vermeille et, pour une température ambiante de 25 à 30°, il ne perd plus de poids après 96 heures, la perte étant d'ailleurs devenue presque nulle à partir du troisième jour en été.

» J'ai remarqué que, pour des températures plus basses variant de 12 à 15°, il faut dans ces conditions huit jours pour dessécher entièrement 5 cent. cubes de vin. »

Ce mode opératoire, bien qu'un peu long, devra être adopté

toutes les fois qu'il s'agira, par exemple, d'une expertise où le poids de l'extrait est de nature à fixer le jugement de l'expert.

M. E. Houdart a donné récemment une nouvelle méthode fondée sur l'aréométrie pour déterminer rapidement le poids de l'extrait sec.

Etant donné : 1°, que l'on connaît les densités exactes de tous les mélanges d'eau et d'alcool à une température de 15° et, 2°, que l'on sait déterminer la densité D du vin à une température fixe, 15° par exemple, la richesse alcoolique α à la même température et enfin le poids de l'extrait sec p par litre de vin, M. Houdart s'est proposé de déterminer la densité moyenne de cet extrait.

Soient pour cela P le poids de l'eau, P' le poids de l'alcool, contenus dans un litre de vin dont la densité est D et la richesse alcoolique α , d la densité de l'eau et D' celle d'un mélange d'eau pure et d'alcool pur dont la richesse alcoolique est aussi α .

On exprimera que le poids du litre de vin est égal à la somme des poids de ses éléments en écrivant l'égalité suivante :

$$1000 D = P + P' + p \quad (1)$$

Supposons maintenant qu'on élimine les sels du vin et qu'on les remplace par de l'eau, on obtient un mélange alcoolique de même richesse que le vin et dont la densité D' sera fournie par le travail qu'a publié Gay-Lussac sur la matière.

Le poids du titre de ce mélange est $1000 D'$ et il est encore égal à la somme des poids des éléments qui se composent maintenant : 1° du poids de l'eau P existant primitivement dans le vin ; 2° du poids de l'alcool P' qui n'a pas changé ; 3° du poids de l'eau remplaçant les sels. Le poids de ceux-ci est p ; si l'on représente par c la densité moyenne inconnue,

$\frac{p}{c}$ est leur volume moyen et par suite $\frac{p}{c}d$ est le poids du même volume d'eau.

$$\text{Donc, } 1000 D' = P + P' + \frac{p}{c} d \quad (2)$$

En retranchant membre à membre l'égalité (2) de l'égalité (1), il reste $1000 (D - D') = p - \frac{p}{c} d$, d'où l'on déduit :

$$c = \frac{p d}{p - 1000 (D - D')} \quad (A)$$

M. Houdart a fait un grand nombre de déterminations qui lui ont permis d'admettre pour valeur de c une moyenne de 1,94. Il s'est ensuite proposé le problème inverse qui consiste à trouver le poids de l'extrait sec en supposant que la densité moyenne soit toujours 1,94.

Résolvant l'équation (A) par rapport à p et remplaçant d par sa valeur tirée de la table des densités de l'eau publiée par Despretz, il vient :

$$p = \frac{1000 (D - D') c}{c - d} = \frac{1000 \times 1,94 (D - D')}{1,94 - 0,99916} = 2062 (D - D')$$

En se servant de la relation $p = 2062 (D - D')$, M. Houdart a calculé le poids de l'extrait sec donné par un grand nombre de vins pour lesquels il avait fait une détermination directe, et il a trouvé que l'erreur moyenne ne dépasse pas 0 gr. 6 par litre.

C'est à l'aide de ces données que l'auteur de ce procédé a fait construire par Salleron un densimètre spécial auquel il donne le nom d'*Ænobaromètre* et qui permet de déterminer d'une façon assez exacte, quand les vins ne contiennent pas plus d'un gramme de sucre, leur teneur en extrait sec.

Que l'on ait adopté l'un ou l'autre de ces procédés pour déterminer le poids de l'extrait sec, il est facile, étant donnés ce poids et la proportion d'alcool qu'il renferme, de déduire de ces nombres la proportion d'eau contenue dans ce vin.

Supposons un vin pour lequel on ait obtenu les résultats suivants dans les différentes déterminations dont nous venons de nous occuper :

Richesse alcoolique	14,20
Extrait sec	3,50

On en déduit la composition de ce vin sur cent parties :

Eau	84,88
Alcool	11,62
Matières fixes (à 100°)	3,50
	100,00

ou bien par litre, la densité de ce vin étant 999,6 :

Eau	848,4
Alcool	116,1
Matières fixes (à 100°)	34,9

DÉTERMINATION DES CENDRES ET DES MATIÈRES MINÉRALES

Pour effectuer cette détermination, on opère sur 50 cent. cubes de vin qu'on évapore en consistance d'extrait dans une capsule de platine ; on incinère ensuite sur un fourneau à double courant d'air, de manière à brûler tout le charbon qui résulte de la destruction de la matière organique. On porte cette capsule après refroidissement sur un des plateaux de la balance de précision et on lui fait équilibre à l'aide d'une tare dans l'autre plateau. On dissout ensuite les cendres dans l'eau et on enlève complètement le résidu insoluble dans ce véhicule, qui peut rester adhérent aux parois de la capsule. La

capsule, étant bien nettoyée, est rougie à la flamme et reportée après refroidissement sur le plateau de la balance ; le nombre de milligrammes que l'on doit ajouter pour rétablir l'horizontalité du fléau représente le poids des cendres pour 50 cent. cubes ; celui-ci, multiplié par 20, donne le poids des cendres fournies par un litre de vin.

Nous avons pu constater que, dans un assez grand nombre de cas, les cendres ainsi obtenues ne sont pas incolores ; elles sont quelquefois d'une couleur ocracée, ce qui tient à la présence du fer ; ou bien vertes, ce qui semblerait indiquer la présence d'une certaine quantité de manganèse. En effet, la dissolution des cendres, qui est d'abord légèrement teintée de vert, se colore en rouge par les acides, par suite de la formation de permanganate.

Quand on a ainsi obtenu les cendres d'un vin, on doit examiner leur réaction aux papiers réactifs. Cette réaction est toujours plus ou moins alcaline par suite de la présence du carbonate de potasse qui résulte de la transformation du bitartrate de potasse contenu dans les vins ; une neutralité complète des cendres indique que le vin a été *plâtré* au maximum.

L'analyse de ces cendres pourra être faite par les procédés ordinaires suivis pour les cas des mélanges de plusieurs sels.

Nous donnons ci-après la composition moyenne des cendres d'un vin non plâtré, d'après l'*Agenda du Chimiste*, année 1881, page 260.

TABLEAU PRÉSENTANT LA COMPOSITION MOYENNE DES CENDRES D'UN VIN NON PLATRÉ

POUR UN LITRE	GR.	GR.	GR.
Acide sulfurique.....	0,17 à 0,27	ordinairement	0,2
Acide phosphorique } vins blancs {			0,155
— chlorhydrique.....	0,04	0,06	0,335
Peroxyde de fer.....	0,01	0,02	
Alumine phosphatée.....	0,03	0,06	— 0,04
Chaux.....	0,05	0,09	
Magnésie.....	0,11	0,15	
Potasse.....	1,00	2,00	— 1,00

DOSAGE DES ACIDES CONTENUS DANS LE VIN

Ces acides sont très-nombreux. Au point de vue de leur proportion, les uns se trouvent dans les vins en quantité très-faible, et il est souvent difficile de les reconnaître d'une manière certaine; les autres s'y rencontrent, au contraire, en quantité beaucoup plus grande, et il est plus facile de les séparer et de les doser. Nous les distinguerons, sous le rapport de leurs qualités et de leur nature, en acides fixes et en acides volatils.

Parmi les acides fixes, citons l'acide tartrique, l'acide malique, l'acide succinique, et parmi les acides volatils, outre l'acide carbonique, l'acide acétique, l'acide butyrique, l'acide valérianique.

Avant d'aborder les méthodes de dosage employées pour chacun d'eux, il est une question que nous devons examiner; d'abord, parce que sa solution nous fournit déjà, abstraction faite de la nature et de la quantité des divers acides, une indication importante pour chaque vin: c'est celle qui se rap-

porte à la richesse acide totale de ce liquide évaluée par la proportion de liqueur alcaline qu'un vin peut saturer au moyen des acides libres qu'il renferme. Le résultat de cette opération donne l'*acidité totale* ou le titre *acide d'un vin*.

DÉTERMINATION DE L'ACIDITÉ TOTALE

Le mode opératoire auquel nous accordons la préférence, à cause de sa grande sensibilité et de sa facile exécution, est le suivant :

On mesure, à l'aide d'une pipette jaugée, 10 cent. cubes du vin à essayer et on les introduit dans un vase à précipiter. On remplit ensuite une burette graduée jusqu'au trait zéro à l'aide d'une liqueur alcaline titrée, de l'eau de chaux par exemple, et l'on ajoute cette eau de chaux, goutte à goutte, dans le vase, en ayant soin d'agiter continuellement. La matière colorante du vin verdit à chaque goutte d'eau de chaux ajoutée, et l'on reconnaît que la saturation est achevée dès qu'un trouble floconneux, qui se rassemble très-vite en flocons de couleur foncée, se produit dans la liqueur. En même temps, cette dernière prend, dans la plupart des cas, une teinte feuille morte. C'est là, d'après M. Pasteur, le terme de l'essai *quel que soit le vin*.

La solution titrée de chaux qui nous a servi dans nos recherches est titrée de telle façon que 22 cent. cubes neutralisent exactement 0 gr. 04 d'acide sulfurique anhydre (SO³).

Supposons qu'il nous ait fallu, pour arriver au terme de l'essai, ajouter 23 cent. cubes et 7 dixièmes, nous dirons :

$$22 \text{ cent. cubes} = 0^{\text{gr}} 04 \text{ de SO}^3$$

$$1 \text{ » } = \frac{0,04}{22}$$

$$23,7 \text{ » } = \frac{0,04 \times 23,7}{22}$$

Comme cette quantité doit être rapportée à 1,000 cent. cubes, on multipliera par 100.

On aura donc :

$$\text{Acidité totale} = \frac{4 \times 23,7}{22} = 4 \text{ gr. 31 de SO}^3$$

Cette détermination de l'acidité totale des vins exprimée en acide sulfurique n'est pas suffisante : il est également intéressant de déterminer la totalité des acides volatils contenus dans le vin et les acides fixes. La séparation des acides volatils, bien qu'extrêmement délicate puisque leur poids ne s'élève guère à plus de un ou deux décigrammes par litre dans les vins exempts d'altération, peut être, à la rigueur, effectuée en employant un procédé étudié par M. Duclaux et basé sur la régularité avec laquelle a lieu la distillation de solutions étendues de ces acides. Comme cette détermination est loin d'être pratique, nous nous bornerons à dire qu'on pourra déterminer le titre acide du produit distillé par les procédés acidimétriques usuels.

Parmi les acides fixes que le vin contient, le plus important et le mieux connu est sans contredit l'acide tartrique : il s'y trouve à l'état de crème de tartre ou bitartrate de potasse, ou encore, ainsi que l'ont montré MM. Berthelot et de Fleurieu, à l'état d'acide tartrique libre.

DOSAGE DE LA CRÈME DE TARTRE

On dosait anciennement la crème de tartre contenue dans les vins en titrant alcalimétriquement les cendres obtenues par l'incinération de l'extrait sec ; ce procédé de dosage donnait, la plupart du temps, des nombres fort éloignés de la réalité ; qu'il nous suffise de signaler dans le vin l'existence du sulfate acide de potasse qui, se décomposant à une

température suffisamment élevée en donnant de l'acide sulfurique, saturera une partie du carbonate de potasse formé aux dépens de la crème de tartre, et nous aurons montré le peu de valeur de ce procédé qui a été justement abandonné.

Un mode de dosage généralement adopté est celui de MM. Berthelot et de Fleurieu, qui repose sur l'insolubilité presque absolue du bitartrate de potasse, dans un mélange d'alcool ordinaire et d'éther à volumes égaux, et sur la propriété que possède ce même mélange de dissoudre toutes les autres substances douées d'une réaction acide, que le vin peut renfermer. Le mélange d'alcool et d'éther employé doit être parfaitement neutre.

Voici maintenant comment on doit procéder dans l'application de la méthode dont nous venons d'indiquer le principe :

On mesure exactement 10 cent. cubes de vin à l'aide d'une pipette jaugée, on les introduit dans un petit matras et on y ajoute 50 cent. cubes du mélange éthéro-alcoolique ; on agite le tout, on bouche le matras et on abandonne la masse liquide à elle-même pendant 24 heures à la température ordinaire.

La crème de tartre se précipite, tandis que les acides, l'eau et la plupart des autres substances contenues dans le vin restent en dissolution. On sépare le précipité de la liqueur par décantation, on le reçoit sur un filtre sans plis et on le lave avec une petite quantité du mélange éthéro-alcoolique. On dissout ensuite le précipité recueilli et celui qui reste adhérent aux parois du matras, dans le matras lui-même, à l'aide d'eau bouillante et l'on détermine le titre acide de la liqueur à l'aide d'une solution titrée de potasse, qui renferme pour 1000 cent. cubes 0 gr. 47 de potasse caustique.

Le mode opératoire consiste à additionner la solution de bitartrate de quelques gouttes de teinture de tournesol et à y verser, à l'aide d'une burette graduée et divisée en dixièmes de centimètres cubes, la liqueur titrée jusqu'à ce que la teinture

de tournesol vire au bleu. On lit le nombre de cent. cubes ajoutés : soit 14^{co} 5, et l'on dit :

1000 cent. cubes de liqueur titrée = 0 gr. 47 de potasse, ce qui correspond à un dixième d'équivalent de bitartrate, soit 1 gr. 88.

$$\begin{aligned} 1 \text{ cent. cube} &= \frac{1,88}{1000} \\ \text{et } 14,5 \dots\dots &= \frac{1,88 \times 14,5}{1000} = 0 \text{ gr. } 02726 \end{aligned}$$

Or, nous avons opéré sur 10 cent. cubes ; il suffira donc de multiplier par 100 le nombre trouvé pour avoir la quantité de crème de tartre contenue dans un litre de vin.

Comme l'a déjà fait remarquer depuis longtemps M. Pasteur, le procédé que nous venons de décrire conduit à des résultats fort au-dessous de la réalité ; cela tient évidemment à ce que toute la crème de tartre n'est pas précipitée par le mélange éthéro-alcoolique. M. Reboul a indiqué le procédé suivant qui nous a donné de bien meilleurs résultats :

On évapore au bain-marie 100 cent. cubes de vin jusqu'à ce que ce dernier ait atteint le poids de 8 grammes et on abandonne le liquide sirupeux au repos pendant 24 heures. La crème de tartre déposée est jetée sur un filtre, et on lave celle qui reste adhérente aux parois de la capsule et celle du filtre, quatre fois avec cinq centimètres cubes d'alcool à 40 ou 42 p. 0/0 chaque fois.

La crème de tartre est dissoute dans l'eau bouillante sur le filtre lui-même, on lave et on titre par une solution de baryte titrée elle-même au moyen d'une solution de crème de tartre pure, contenant par exemple 1 gr. 50 par litre. La quantité de crème de tartre restée en dissolution dans les 7 à 8 grammes de vin concentré, ainsi que celle qui est entraînée par l'alcool de lavage, est fort petite. Des déterminations directes ont montré à M. Reboul qu'elle n'atteignait

pas 0 gr. 013. Ce savant a d'ailleurs contrôlé l'exactitude de sa méthode par les deux expériences suivantes :

1° 100 cent. cubes d'une solution aqueuse contenant 1 gr. 50 de crème de tartre pure sont traités comme il vient d'être dit. On a trouvé sans la correction 1 gr. 42 par litre, et en ajoutant au résultat $0 \text{ gr. } 13 = 0,013 \times 10$, pour tenir compte de la crème de tartre restée en solution, 1 gr. 55 par litre.

2° 100 cent. cubes d'une solution aqueuse contenant 1 gr. 50 de crème de tartre pure et 1 gr. 50 de sulfate de potasse par litre, traités de la même manière (comme pour les vins), ont donné à l'analyse 1 gr. 43 par litre, sans correction, et, avec la correction, 1 gr. 56.

DOSAGE DE L'ACIDE TARTRIQUE LIBRE

On prend 50 cent. cubes de vin, on en sature 10 cent. cubes avec de la potasse, puis on le mélange avec la portion restante (40 cent. cubes) et l'on agite $\frac{1}{5}$ du liquide ainsi obtenu avec 50 cent. cubes de la liqueur éthéro-alcoolique. La quantité d'acide que l'on trouve maintenant dans le bitartrate de potassium, en plus de celle qu'on avait obtenue pour le premier dosage du bitartrate de potassium sans addition de potasse, correspond environ à la moitié de l'acide tartrique renfermé dans le vin.

M. Pasteur a donné pour le dosage de l'acide tartrique un procédé reposant sur les propriétés particulières que possède cet acide au point de vue de ses caractères optiques, propriétés conservées dans les combinaisons auxquelles donnent lieu les différentes variétés d'acide tartrique.

Voici comment doit être conduite cette opération : à 20 cent. cubes de vin on ajoute une quantité d'acide tartrique gauche correspondant, par exemple, à 3 gr. de bitartrate de potasse droit ordinaire.

La solution employée pour cet objet contient 10 gr. de tartrate gauche d'ammoniaque par litre (1). On verse ensuite la quantité d'eau de chaux nécessaire pour saturer les 20 cent. cubes de vin ; cette quantité a été déterminée par un essai acidimétrique préalable.

Il se précipite alors du racémate ou paratartrate de chaux, sel formé de proportions équivalentes de tartrate droit et de tartrate gauche. Si la quantité d'eau de chaux ajoutée ne suffisait pas pour précipiter tout le racémate possible, il faudrait y joindre quelques gouttes de chlorure de calcium. Ce sel, qui ne précipite pas les dissolutions d'acide tartrique, précipite celles de l'acide racémique.

Après quelques minutes d'attente, on filtre et on prélève deux portions séparées à peu près égales, 15 cent. cubes environ, de la liqueur toujours très-limpide qui a passé au filtre, et on met chacune d'elles dans un verre.

Dans un des verres que nous appellerons le verre de droite, on ajoute deux gouttes d'une solution de tartrate droit d'ammoniaque au centième (1 gr. dans 100 cent. cubes d'eau distillée), et dans l'autre verre, le verre de gauche, on ajoute deux gouttes d'une solution de tartrate gauche d'ammoniaque également au centième.

(1) Les nombres suivants donnent le volume de cette liqueur nécessaire pour transformer en racémate tout l'acide tartrique contenu dans 20^{cc.} de vin :

Quantité de bitartrate de potasse par litre	Volume de la liqueur gauche
2 gr.	3 cc. 9
2 gr. 50.	4 cc. 89
3 gr.	5 cc. 87
3 gr. 50.	6 cc. 85
4 gr.	7 cc. 83

Et pour une quantité t de bitartrate :

$$V = 2t \frac{184}{183} ; \text{ soit } t = 2 \text{ gr. } 8, V = 55 \text{ cc. } 48$$

Trois cas peuvent se présenter. Après un quart d'heure, une heure et même davantage, car il est toujours utile de conserver les verres un temps assez long, il se fait un précipité dans le verre de droite ou dans le verre de gauche, ou bien il n'y a pas de précipité ni à droite ni à gauche. Le précipité ne se fait pas à la fois à droite et à gauche.

Supposons qu'il y ait précipité à droite. Cela prouve que la liqueur qui a passé au filtre renferme du tartrate gauche, et par conséquent on doit en conclure qu'il n'y a pas dans le vin l'équivalent de 3 gr. de bitartrate de potasse. Si, au contraire, il y a précipité à gauche, cela prouve qu'il y a du tartrate droit dans la liqueur filtrée, et par conséquent le vin renferme, en acide tartrique, l'équivalent de plus de 3 gr. de bitartrate de potasse.

Enfin, s'il n'y a point de précipité à droite ni à gauche, il en résulte que le vin renferme à très-peu près l'équivalent de 3 gr. de bitartrate de potasse par litre. Ce dernier cas donne une solution immédiate; pour les deux autres, il faut une nouvelle épreuve dont on doit déjà comprendre la nature.

Supposons que le deuxième cas se soit présenté, il y a eu précipité à gauche et, par suite, la liqueur passée au second filtre contenait du tartrate droit. On procédera à un second essai semblable au précédent, et dans lequel on ajoutera aux 20 cent. cubes de vin l'équivalent en acide tartrique gauche de 3 gr. 50 de bitartrate de potasse par litre, et on continuera comme il vient d'être dit pour la première épreuve.

M. Pasteur ajoute qu'on arrive, par ce moyen, beaucoup plus vite qu'on ne pourrait l'imaginer au premier abord, en moins d'une heure par exemple, à resserrer suffisamment les limites entre lesquelles se trouve comprise la quantité totale d'acide tartrique de la liqueur, de façon à la connaître facilement à moins d'un décigramme ou de 5 centigrammes par litre.

Cette méthode présente surtout un grand avantage lorsqu'il s'agit de comparer, au point de vue de la proportion d'acide tartrique qu'ils contiennent, deux ou plusieurs échantillons de vin de même origine, dont les uns sont restés sains, tandis que les autres ont subi une altération plus ou moins prononcée pouvant avoir porté sur l'acide tartrique (1).

DOSAGE DE L'ACIDE MALIQUE ($C^4 H^6 O^4$)

L'acide malique existe dans le raisin avant la fermentation qui a donné naissance au vin; il est donc intéressant d'examiner les procédés qui peuvent permettre d'en effectuer le dosage dans ce liquide.

On a conseillé, pour arriver à ce résultat, d'utiliser l'insolubilité du malate de plomb ou la solubilité du malate de calcium.

Un volume déterminé de vin sera d'abord précipité par l'acétate de plomb; le précipité formé sera recueilli et lavé. Le dépôt séché est repris par de l'eau additionnée du quart de son poids d'acide sulfurique. Quand l'action de cet acide s'est produite, on sature l'excès d'acide par du carbonate de chaux bien pur; puis, au bout d'un certain temps, on ajoute du chlorure de calcium et on abandonne le mélange pendant quelques heures.

On filtre et on lave le précipité sur le filtre; le liquide recueilli contient l'acide malique à l'état de malate de calcium. On ajoute alors à ce liquide deux fois son volume d'alcool, le malate de calcium devenu insoluble se précipite et peut être séparé et pesé. On déduit du chiffre obtenu le poids de l'acide malique.

(1) C. Ladrey, Traité de Viticulture et d'Œnologie, t. II, p. 499.

Au lieu de doser cet acide à l'état de malate de calcium, on peut redissoudre ce sel par une petite quantité d'eau, puis traiter la liqueur par l'acétate de plomb qui redonne un précipité de malate de plomb. Celui-ci est recueilli, lavé et décomposé par l'hydrogène sulfuré.

La dissolution d'acide malique, séparée par filtration du sulfate de plomb, est ensuite évaporée, et on peut isoler cet acide ou le doser au moyen d'une liqueur normale alcaline.

L'équivalent de l'acide malique, dont la formule est $C^4 H^5 O^5$, est égal à 134.

M. Berthelot a aussi proposé le procédé suivant pour le dosage de ce même acide :

On évapore le vin jusqu'à réduction à un dixième ; on ajoute au résidu un volume égal d'alcool à 90° et on laisse reposer. L'acide tartrique se sépare, ainsi que tous les tartrates et la plus grande partie des sels calcaires. On décante et on ajoute dans la liqueur de l'eau de chaux en léger excès.

Le malate de calcium se précipite mêlé avec un excès de chaux. On le recueille et on le fait cristalliser dans l'acide azotique étendu de dix parties d'eau. On obtient ainsi un bimalate de calcium dont la proportion conduit à trouver le poids de l'acide malique correspondant.

La composition du bimalate de calcium est représentée par la formule $(C^4 H^5 O^5)_2 Ca'' + 8 H^2 O$. Il est facile par une simple proportion de déduire de son poids le poids d'acide malique qui lui correspond.

DOSAGE DE L'ACIDE SUCCINIQUE ($C^4 H^5 O^4$)

Cet acide est un produit constant de la fermentation alcoolique, et sa présence n'a jamais été constatée dans le jus de raisin. Il existe dans le vin dans la proportion de 1 à 2 pour

1000 ; d'après les observations de M. Pasteur, la production de cet acide serait de 0 gr. 6 à 0 gr. 7 pour 100 de sucre.

Pour en effectuer le dosage dans les vins, on peut ou bien le séparer à l'état de liberté ou bien encore, comme l'a indiqué Macagno, le transformer en succinate de fer.

Pour le séparer du vin, on en évapore un litre avec beaucoup de soin, d'abord au bain-marie à une température peu élevée, puis dans le vide en présence de l'acide sulfurique. Le résidu ainsi obtenu est traité à plusieurs reprises par l'éther qui dissout l'acide succinique. Les dissolutions étherées sont réunies, filtrées, et évaporées lentement. On voit alors se déposer au fond du vase où se fait l'évaporation des petites aiguilles cristallisées qui sont de l'acide succinique.

Ces cristaux peuvent être recueillis et pesés ; mais il est préférable de les redissoudre et de les doser au moyen d'un essai acidimétrique.

Le procédé de Macagno consiste à évaporer, au bain-marie, un litre de vin en présence d'une certaine quantité d'oxyde de plomb récemment précipité. On ajoute au résidu une nouvelle quantité d'oxyde de plomb et l'on traite par l'alcool absolu. Le sel de plomb qui s'est formé est ensuite mis dans de l'eau additionnée d'un dixième de nitrate d'ammonium et l'on porte à l'ébullition. On fait ensuite passer dans la liqueur un courant d'hydrogène sulfuré et l'on fait bouillir pour chasser l'excès de gaz. On neutralise ensuite par l'ammoniaque et l'on précipite l'acide succinique par le chlorure ferrique. Le succinate de fer, recueilli sur un filtre et lavé, est incinéré. Du poids de l'oxyde de fer obtenu on déduit celui de l'acide succinique.

DOSAGE DU SUCRE

Les vins renferment presque toujours une petite quantité de sucre non fermenté (sucre interverti) ; celui-ci existe en

quantité très-notable dans les vins de liqueur. Aussi le dosage de cet élément présente-t-il un grand intérêt.

On peut l'effectuer à l'aide de divers procédés.

1° Par la *fermentation*.

On déduit, dans ce cas, le poids du sucre interverti du poids du gaz carbonique dégagé pendant la fermentation, d'après l'équation :



100 parties de glucose doivent donner 48,89 parties d'acide carbonique ; cependant, on n'en obtient jamais que 47 à cause des produits secondaires.

Pour doser par fermentation le sucre des vins, on en évapore rapidement une quantité déterminée au quart de son volume ; on précipite par l'acétate neutre de plomb, on filtre, on ajoute un peu d'acide sulfurique pour séparer l'excès de plomb, on sature partiellement l'excès d'acide, on filtre de nouveau et l'on introduit cette liqueur dans un petit ballon avec 5 à 6 gr. par litre de levûre fraîche. Le bouchon porte un tube effilé et fermé plongeant dans le liquide, et un tube qui permet aux gaz qui se dégagent de passer à travers deux tubes reliés par des caoutchoucs, le premier contenant de la ponce sulfurique, le second de la ponce imprégnée de potasse caustique : ce second tube seul est pesé. Lorsque la fermentation est finie, ce qui a lieu au bout de 12 à 48 heures, à 37 ou 38°, on porte la liqueur du ballon à près de 100°, puis on brise la pointe du tube effilé et l'on fait passer lentement un courant d'air à travers tout l'appareil pour entraîner les dernières traces d'acide carbonique. La différence de poids acquise par le tube à ponce potassique donne le poids de l'acide carbonique. On en conclut celui de la glucose d'après cette observation de Pasteur, que 48,89 d'acide carbonique correspondent à 105,36 de glucose anhydre ($C^6 H^{12} O^6$).

2° Par l'emploi de la *liqueur cupro-alkaline de Fehling*.

Cette méthode repose sur ce fait que 5 molécules de sulfate de cuivre ($\text{SO}_4 \text{Cu}'' + 5\text{H}_2\text{O}$), en solution tartrique alcaline, sont ramenées à l'état d'oxydure de cuivre par une molécule de glucose ou de sucre interverti, ce dernier agissant sur la liqueur cupro-alkaline comme la glucose.

Le principe de la méthode étant connu, voici les opérations auxquelles elle conduit :

On commence d'abord par titrer la liqueur de Fehling que l'on prépare de la manière suivante, ainsi que l'a recommandé Violette :

On fait dissoudre 260 gr. de sel de Seignette (tartrate double de potassium et de sodium) dans 200 gr. d'eau distillée et l'on ajoute 500 gr. de lessive de soude à 24° Baumé.

D'autre part, on fait dissoudre 34 gr. 66 de sulfate de cuivre cristallisé dans 140 grammes d'eau; on mêle les deux solutions en versant la seconde dans la première, on agite et l'on complète un litre à la température de 15°. Cette solution se conserve longtemps dans de petits flacons d'une centaine de grammes bouchés à l'émeri et dont le bouchon est recouvert de paraffine, et qu'on place ensuite dans un endroit obscur.

Le titrage de cette liqueur s'effectue de la manière suivante :

On dissout 2 gr. de sucre candi bien sec dans une quantité d'eau suffisante et on intervertit ce sucre à l'aide de 2 gouttes d'acide chlorhydrique à une température voisine de 100°. On laisse refroidir et l'on porte le volume de la dissolution à 100 cent. cubes. On a ainsi une solution titrée qui renferme par cent. cube 0 gr. 02105 de sucre interverti.

On mesure ensuite, à l'aide d'une pipette jaugée, 10 cent. cubes de liqueur cupro-alkaline, on les porte dans une capsule d'une contenance d'environ 100 cent. cubes et on ajoute 30 ou 40 cent. cubes d'eau distillée. On porte à l'ébullition et l'on ajoute goutte à goutte la liqueur sucrée dont on mesure la

dépense à l'aide d'une burette graduée ; on s'arrête dès que la teinte bleue a disparu. On lit alors le nombre de cent. cubes et de dixièmes de cent. cubes employés. Soit 2^{es} 6. On en déduit que 10 cent. cubes de liqueur de Fehling correspondent à 0 gr. 0543 de sucre interverti.

Maintenant que l'on est fixé sur le titre de cette liqueur, il est on ne peut plus facile de déterminer le poids du sucre contenu dans un vin.

On décolore un volume quelconque de ce vin à l'aide de noir animal pur (1) et l'on en remplit une burette jusqu'au trait zéro. On en ajoute une suffisante quantité à 10 cent. cubes de la liqueur de Fehling jusqu'à décoloration, ou plutôt jusqu'à ce que l'on obtienne une liqueur surnageante de teinte feuille morte ; c'est là le terme de l'essai. On opère d'ailleurs dans les mêmes conditions que ci-dessus. Supposons qu'il ait fallu, pour arriver au terme de l'essai, employer 18 cent. cubes, 8 de vin décoloré. On dira :

18^{es} 8 correspondent à 0 gr. 0543 de glucose.

1 correspond à $\frac{0,0543}{18,8}$

1000 correspondent à $\frac{54,3}{18,8} = 2 \text{ gr. } 67$

Quand il s'agit d'un vin de liqueur dans lequel la quantité de sucre peut s'élever à 100 gr. par litre et même davantage, on fait d'abord un premier essai pour déterminer approximati-

(1) *Préparation du noir animal pur.* — On fait un mélange formé de 5 parties d'hydrate de chaux pure, une partie de poix résine et une partie de goudron ; ce mélange est introduit dans un creuset et recouvert d'une épaisse couche de chaux hydratée, le creuset est bien fermé et calciné au rouge vif. Le résidu est repris par l'acide chlorhydrique et lavé à l'eau distillée. Le noir ainsi obtenu est léger, très-poreux et presque chimiquement pur. Sa puissance décolorante est quatre fois plus grande que celle des autres noirs. (Ch. Girard.)

vement la quantité de sucre qui est en dissolution dans le vin ; on étend ensuite ce dernier en le portant à un volume connu, de telle façon qu'il ne renferme pas plus de 0 gr. 50 pour 100 de sucre : cette opération est indispensable si l'on veut obtenir, à l'aide de cette méthode, toute la rigueur qu'elle comporte. Malheureusement ce mode de dosage est entaché d'assez nombreuses causes d'erreur par suite de la présence, dans le vin décoloré, des gommes ou dextrines, et surtout des tannins fortement réducteurs ; de telle sorte qu'on obtient toujours des nombres beaucoup trop élevés. Aussi, pour des dosages rigoureux, doit-on s'en tenir à la méthode de la fermentation.

3° Par les méthodes optiques.

Ces méthodes sont fondées sur l'action des solutions de sucre sur la lumière polarisée, action analogue à celle d'une plaque de quartz perpendiculaire à l'axe. Divers appareils ont été construits pour utiliser ainsi les propriétés optiques des sucres à leur dosage, par un moyen simple et pratique. Citons le *polarimètre*, le *polaristrobomètre*, l'*appareil à pénombres de Cornu*, les *saccharimètres de Soleil et de Laurent*.

Nous donnerons rapidement le principe des saccharimètres. Dans le polarimètre de Biot, on mesure la déviation angulaire que le plan de polarisation éprouve par l'effet de la substance active interposée ; dans le saccharimètre, c'est au contraire la neutralisation de cet effet au moyen d'une seconde substance que l'on oppose à la première et dont on a fait varier l'épaisseur jusqu'à ce que les deux actions contraires soient complètement anéanties. Il suit de là que le titre de la solution sucrée se détermine par l'épaisseur de la lame compensatrice de *quartz* qu'on oppose à la lumière polarisée pour obtenir une neutralisation exacte et complète qu'elle détermine.

Dans l'appareil de Laurent une déviation de 1° ou 1/360 de la circonférence correspond à 10 gr. 27 de glucose par litre.

L'appareil de Laurent est très-bien construit et permet, à

l'aide d'une manipulation fort simple, de déterminer avec une assez grande précision le titre saccharimétrique d'un liquide incolore et limpide, du vin décoloré par exemple.

DOSAGE DE LA GLYCÉRINE

La glycérine, qui joue un rôle si important dans la constitution des corps gras naturels, nous intéresse particulièrement ici, car elle est un produit constant de la fermentation alcoolique. Son poids est environ le tiers de la matière extractive du vin ; il varie d'ailleurs avec la quantité de sucre contenu dans le moût. M. Pasteur a, en effet, reconnu par l'analyse directe que 100 gr. de sucre donnent 3 gr. 64 de glycérine.

Le procédé qu'il a suivi pour cette détermination, peut être appliqué aux liqueurs fermentées ordinaires et particulièrement aux vins.

On prend 100 cent. cubés du vin à essayer et on les évapore, dans une capsule de porcelaine placée sur un bain-marie chauffé modérément, au tiers de leur volume. On ajoute alors de 6 à 7 grammes de chaux éteinte pour saturer les acides contenus dans le vin et l'on évapore à siccité après avoir introduit dans la masse une petite quantité de verre pilé. La masse étant refroidie, on la reprend par un mélange d'alcool et d'éther dans les proportions suivantes :

Alcool à 92°	2 parties
Ether rectifié à 62°	3 parties

Ce liquide est après son action jeté sur un filtre et l'on recommence 7 à 8 fois cette opération pour bien enlever la totalité de la glycérine. On le fait évaporer ensuite à une température très-douce et on achève la dessiccation à l'étuve de Gay-Lussac ;

on pèse dès que la glycérine acquiert, au contact de l'air, une consistance d'extrait mou.

Il est toutefois préférable de faire toutes ces évaporations dans le vide de la machine pneumatique pour éviter les déperditions dues à l'évaporation de la glycérine.

Le D^r E. Borgmann a appelé l'attention (1) sur la difficulté que présente la détermination exacte de la glycérine contenue dans les vins qui renferment encore beaucoup de sucre non fermenté. Le sucre, après le traitement par la chaux, se convertit en glucosate de chaux qui adhère si fort aux parois de la capsule qu'on ne peut l'enlever qu'avec la plus grande difficulté. Pour cette raison, M. Borgmann propose la modification suivante au procédé que nous venons de décrire :

100 cent. cubes du vin sont évaporés en présence d'une petite quantité de sable quartzeux sur un bain-marie d'eau bouillante. La masse sirupeuse que l'on obtient ainsi est successivement reprise par plusieurs fois son poids d'alcool absolu (100 à 150 cent. cubes selon la quantité de sucre contenu dans le vin), et les liquides sont réunis ensuite dans un grand vase en verre. Pour une partie d'alcool employée, on y ajoute une partie et demie d'éther ; on agite convenablement le mélange et on l'abandonne ensuite au repos jusqu'à ce que le liquide soit devenu parfaitement clair. La plus grande partie du sucre se sera déposée sous la forme d'une masse sirupeuse, tandis que la totalité de la glycérine sera contenue dans la solution alcoolique-éthérée.

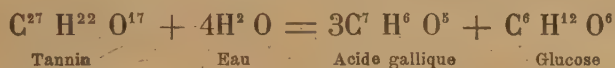
La solution claire est alors séparée du dépôt et ce dernier lavé de nouveau avec de petites portions de la mixture alcoolique-éthérée (1 partie d'alcool pour 1 partie et demie d'éther). Les solutions réunies sont alors distillées, le résidu introduit dans une capsule de porcelaine avec un peu d'eau et

(1) Zeitsch. für Analyt. Chemie, 1882, XXI, p. 239.

traité ensuite comme dans le cas d'un vin évaporé et ne contenant pas de sucre d'après la méthode usuelle.

DOSAGE DU TANNIN

Le tannin, aussi appelé acide tannique, joue un rôle important dans la constitution des vins ; cette substance étant acide, nous aurions pu nous occuper de son dosage en même temps que de ceux des autres acides, puisqu'il participe à l'acidité totale du vin. Ce qui nous a engagé à faire à part l'étude des procédés de dosage de cet élément, c'est qu'il n'est pas un acide comme les autres ; c'est un acide glucoso-gallique : il se dédouble, en effet, quand on le fait bouillir avec les acides étendus en glucose et en acide gallique (*Strecker*) :



Le tannin dont nous parlons ici est celui de la noix de galle ; mais on admet assez généralement que les autres tannins ont une constitution analogue avec celle du tannin du chêne, et c'est presque toujours à cette dernière substance que l'on s'adresse lorsqu'on a besoin, pour la conservation des vins, de recourir à l'action du tannin.

Les proportions de tannin existant dans les vins sont très-différentes suivant qu'on les examine dans les vins rouges ou dans les vins blancs. En effet, le tannin existant surtout dans les éléments solides du raisin, et notamment dans l'épiderme et les pépins, on comprend pourquoi on en trouve très-peu dans le jus. Sa présence dans les vins rouges provient de sa dissolution dans le liquide pendant la fermentation, et, si l'on en rencontre dans les vins blancs, il faut en attribuer la présence aux petites quantités de matières solides entraînées lors de sa préparation.

Beaucoup de procédés ont été proposés pour le dosage du tannin dans les produits agricoles et industriels. Ces procédés, excellents quand on n'a affaire qu'à un liquide ne renfermant pas autre chose que du tannin, sont, pour la plupart, d'une application difficile quand le liquide, tel que le vin par exemple, renferme de la gomme et des matières colorantes.

C'est surtout par précipitation que les auteurs ont proposé de doser le tannin. Ainsi, Fleck conseille l'acétate de cuivre, Handtke l'acétate de peroxyde de fer, Gerland l'émétique.

Wagner a publié un procédé (*Bulletin de la Société chimique*, 6.) basé sur la propriété qu'a le tannin de précipiter les alcaloïdes ; il choisit parmi ces derniers la *cinchonine* à cause de son prix peu élevé. Le dosage a lieu à l'aide d'une liqueur titrée contenant 4 gr. 253 de sulfate de cinchonine par litre, qu'on verse dans le vin rendu acide jusqu'à précipitation complète.

Le pouvoir réducteur du tannin a conduit Neubaüer et Commaille à utiliser cette propriété pour le dosage. Neubaüer propose, comme oxydant, le permanganate de potasse et Commaille l'acide iodique.

Wittenzwei opère le dosage du tannin au moyen des mesures volumétriques faites sur l'air. (*Bulletin de la Société chimique*, 3.)

Carpeni (1) dose le tannin dans les vins au moyen de l'acétate de zinc ammoniacal en présence d'un grand excès d'ammoniaque : il se fait du tannate de zinc presque insoluble dans l'eau, qu'on recueille sur un filtre et qu'on dissout ensuite dans l'acide sulfurique dilué. On titre ensuite à l'aide d'une solution de permanganate de potasse, titrée elle-même au moyen d'une solution de tannin pur à 1 gr. par litre.

Cette méthode ne nous a pas donné les résultats que nous en attendions.

(1) Chemical News, 31, 282 — 1875.

M. Fauré, dans ses recherches sur les vins de la Gironde, a utilisé, pour doser le tannin, l'action qu'il exerce sur les dissolutions de gélatine.

Il emploie, pour cela, une solution titrée de cette substance préparée dans des proportions telles que 100 gr. précipitent 1 gr. de tannin pur dissous dans 100 gr. d'eau distillée.

Pour préparer cette dissolution, on introduit 2 gr. de gélatine dans un ballon, avec environ 500 gr. d'eau froide ; on porte à l'ébullition, puis on filtre, on laisse refroidir et on dose la liqueur avec la solution de tannin.

M. Fauré opérait sur 100 gr. de vin, et la quantité de solution de gélatine employée pour la précipitation complète du tannin était appréciée par la différence de poids que présentait le flacon contenant cette dissolution avant et après l'expérience. Ainsi on pèse avec soin la solution de gélatine, puis on la verse peu à peu dans le vin en agitant continuellement avec une baguette de verre. De temps en temps, on filtre et on s'assure, à l'aide d'une légère solution de tannin, qu'il n'y a pas de gélatine en excès dans le vin ; on arrive ainsi par tâtonnements à verser juste la quantité nécessaire de solution de gélatine. Une fois le tannin précipité, on pèse de nouveau le flacon de gélatine, et du poids employé on déduit la quantité de tannin qui a été précipitée et qui correspond à 100 gr. de vin.

Si l'on examine les nombres donnés par M. Fauré à l'aide de cette méthode, on voit que la proportion de tannin varie de 4 à 6 dix-millièmes pour les vins blancs, et de 7 à 13 dix-millièmes pour les vins rouges.

M. Aimé Girard a rencontré, dans la combinaison des substances astringentes avec les tissus animaux, le principe d'un procédé de dosage du tannin, qui se recommande par sa remarquable simplicité d'exécution, en même temps que par une précision supérieure à celle des procédés que nous avons indiqués pour atteindre ce même but.

Plusieurs auteurs avaient proposé de fixer le tannin sur la peau et de déduire, de l'augmentation de poids de cette dernière, la proportion de tannin contenu dans les vins. M. Girard substitue à la peau, qui présente ce grave inconvénient qui consiste en des différences de composition et d'état hygrométrique, de parties peu éloignées les unes des autres, un tissu animal pur, qu'on peut à la rigueur considérer comme une espèce chimique définie. Ce tissu animal n'est autre que le boyau de mouton dont on fait les cordes harmoniques.

Voici comment on prépare le tissu animal qui est livré par le commerce (1). On lave soigneusement ces boyaux, on les débarrasse mécaniquement, par le grattage, des tissus étrangers et surtout des tissus adipeux, on les soumet ensuite à l'action des alcalis, on les blanchit au permanganate de potasse et à l'acide sulfureux, on les tord ensuite sur un métier, on les transforme ainsi en cordes qu'on blanchit encore une fois avec de l'acide sulfureux gazeux et on les parfait enfin, en les polissant en présence d'une petite quantité d'huile.

C'est avant cette dernière opération que les cordes doivent être employées à l'analyse des vins. Celles qui ont paru donner à l'auteur les meilleurs résultats sont les cordes blanches de qualité supérieure, connues sous le nom de *ré* de violon.

Elles absorbent avec une facilité remarquable, en se colorant fortement, les divers principes astringents du vin, tandis que, dans le liquide décoloré, tous les autres éléments du vin restent inaltérés : alcool, glycérine, acide succinique, crème de tartre et gomme.

La marche à suivre pour doser simultanément l'œnotannin et les matières colorantes est la suivante :

On prend 100 cent. cubes de vin ; s'il est très-chargé, on l'étend d'eau. 4 ou 5 cordes sont réunies et du faisceau on

(1) Union pharmaceutique, tome XXIII, page 346.

détache environ 1 gr. de matière pour y doser l'eau. D'autre part, on pèse une quantité de ces mêmes cordes, qui doit varier de 3 gr. pour les vins faibles à 5 gr. pour les vins très-chargés. La quantité ainsi pesée est mise à tremper dans l'eau pendant 4 ou 5 heures ; là, les cordes se gonflent et deviennent faciles à détordre à la main.

Ainsi détordus, les 5 boyaux, dont chaque corde de *ré* est faite, sont immergés dans le vin à analyser ; à leur contact, ce vin se modifie rapidement : au bout de 24 heures en général, de 48 au plus, toute coloration a disparu du liquide ; l'addition de perchlorure de fer n'y produit plus aucune réaction.

Lavés à deux ou trois reprises avec l'eau distillée, les fragments de cordes tannés et teints sont alors desséchés, d'abord à 35-40° dans un vase plat ; puis, quand ils ont perdu toute propriété adhésive, et parce que la matière est très-hygro-métrique, logés dans un flacon facile à fermer à l'émeri, où leur dessiccation s'achève à une température qui ne doit pas dépasser 100 à 102°.

La dessiccation achevée, la comparaison entre le poids, d'une part, de la corde (ramenée par le calcul à l'état sec) que l'on a mise en œuvre ; d'une autre, de cette même corde tannée, colorée et séchée, suffit à donner la proportion d'œnotannin et de matières colorantes contenues dans le vin.

DOSAGE DE LA GOMME

M. Reboul a indiqué le procédé suivant qui permet de doser très-exactement la gomme contenue dans les vins :

On évapore 100 cent. cubes de vin au bain-marie jusqu'à ce qu'il ne pèse plus que 7 à 8 gr. On laisse reposer 24 heures : la presque totalité de la crème de tartre cristallise. On jette le tout sur un petit filtre sans plis et on lave 4 fois avec 5 cent.

cubes d'alcool à 40-42 p. 0/0 à chaque fois. La crème de tartre restée sur le filtre est dosée à part.

La liqueur filtrée est additionnée de 100 à 110 cent. cubes d'alcool à 92 p. 0/0, ce qui porte à 83-84 p. 0/0 environ le titre alcoolique du mélange. Il faut avoir soin d'ajouter les premières portions d'alcool peu à peu, et de remuer afin d'éviter la formation de masses visqueuses impossibles à laver ultérieurement. On laisse déposer pendant 24 heures : la gomme précipitée devient en général adhérente aux parois du vase et la liqueur filtre très-vite. On lave dans le vase même avec de l'alcool à 85 p. 0/0 (25 cent. cubes environ), et on jette sur le filtre. La gomme, redissoute dans la fiole par l'eau chaude, est filtrée sur le même filtre. On lave et on évapore la solution aqueuse jusqu'à poids constant, résultat qui est atteint au bout de 4 à 5 heures de bain-marie. On incinère et on déduit du poids primitif le poids des cendres.

Nous allons choisir un exemple de cette détermination pour indiquer de quelle manière on présente les résultats :

Gomme (pour 1 litre)	1 gr. 65
Cendres	0 gr. 75
Gomme brute	2 gr. 40

Des nombreux essais que nous avons faits à l'aide de ce procédé, nous pouvons conclure que la quantité de gomme brute contenue dans les vins rouges du Midi varie de 2 gr. 50 à 3 gr. 50.

MATIÈRE COLORANTE DES VINS

Les vins rouges doivent leur coloration à une matière colorante spéciale, qui préexiste dans le raisin et présente cette particularité, qu'elle est ordinairement localisée dans des cellules spéciales tapissant l'intérieur de l'épiderme des grumes ; ce qui explique comment on peut obtenir un jus presque incolore avec des raisins colorés. Pendant la fermentation du jus

s'opérant dans des cuves, au contact des parties solides du raisin, cette matière colorante se dissout et se répand dans la masse du liquide.

De nombreux travaux ont été faits sur cette matière, mais les résultats obtenus par les différents auteurs sont loin de conduire à des conclusions identiques.

M. Duclaux a montré que la matière colorante du vin est dans un état de transformation perpétuelle, sans qu'on sache bien, du reste, dans quelles conditions s'opèrent ses modifications.

Ce savant l'a retirée d'un vin jeune et fortement coloré sous forme d'une matière rouge, transparente, à consistance de gelée de groseille un peu ferme. Cette substance a un goût un peu amer, elle est soluble dans l'eau, même acide, et dans l'alcool ; elle réduit la liqueur de Fehling. Cette matière, très-soluble dans l'alcool, éprouve, par l'action des acides, une modification par laquelle elle devient insoluble dans l'alcool.

Divers autres procédés ont été conseillés pour isoler la matière colorante du vin. On peut précipiter ce liquide par le sous-acétate de plomb, recueillir le précipité sur un filtre, puis le décomposer par l'hydrogène sulfuré après l'avoir mis en suspension dans l'eau. Le sulfure lavé donne des liquides colorés et acides d'abord, incolores ensuite même en présence des acides. Ces liquides colorés renferment un sel de plomb, et donnent par évaporation une laque bleue qui se dépose sur les parois de la capsule, et qui se dissout en rouge sous l'influence des acides.

Cette matière bleue est une laque à la formation de laquelle concourt la matière colorante du vin ; elle ne la constitue donc pas à l'état de pureté, comme on l'avait cru lorsqu'on lui a donné le nom d'*œnocyanine*.

M. Glénard, de Lyon, a retiré du vin, en 1858, une matière colorante dans un état de pureté plus satisfaisant ; il lui a donné le nom d'*œnoline*.

Dix litres de vin environ étaient placés dans une terrine et additionnés de sous-acétate de plomb jusqu'à cessation de précipité ; ce dernier, coloré en bleu, est lavé plusieurs fois par décantation, puis recueilli sur des filtres où on achève de le laver. On le sèche avec soin à une température de 100 à 110°, puis on le pulvérise finement. Cette poudre est introduite dans un appareil à déplacement et traitée lentement par de l'éther chargé de gaz acide chlorhydrique, lequel sature l'oxyde de plomb contenu dans le précipité.

Lorsque tout l'oxyde de plomb est passé à l'état de chlorure, on lave avec de l'éther pur, de manière à enlever l'excès d'éther chlorhydrique employé, et jusqu'à ce que la liqueur qui passe ne présente plus de réaction acide. Le précipité, bien lavé à l'éther, est séché à l'air pour le débarrasser de l'éther libre qu'il retient, puis mis en digestion dans un matras avec de l'alcool à 36°. L'alcool se colore aussitôt en rouge vif d'une grande intensité, tandis que le précipité se décolore.

On jette sur un filtre, on lave avec de l'alcool tant que celui-ci passe coloré, puis on distille au bain-marie jusqu'à ce qu'il ne reste plus qu'une petite quantité de liquide. On laisse refroidir et on mêle le résidu avec 4 ou 5 fois son volume d'eau distillée. La matière colorante se sépare alors presque entièrement sous la forme de flocons rouges, car elle est à peine soluble dans l'eau.

C'est cette matière qui constitue le principe colorant du vin.

Humide, elle est d'un rouge brun foncé, sans éclat ; si elle est séchée en masse, elle paraît presque noire ; mais, si on la réduit en poudre, elle est d'un beau rouge violacé. A peine soluble dans l'eau, elle est assez soluble dans l'alcool qu'elle colore en un beau rouge cramoisi. Elle est insoluble dans l'éther ; elle paraît inaltérable à l'air, mais elle s'altère profondément quand on la fait bouillir avec de l'eau.

CHAPITRE III

DES PRINCIPALES ADULTÉRATIONS DONT LE VIN EST L'OBJET

Du mouillage. — Le mouillage, qui consiste à additionner le vin d'une certaine quantité d'eau, est une des fraudes les plus communes; mais cette opération est une des plus délicates et détermine dans le vin une teinte louche et une couleur affaiblie et tirant sur celle de la lie; aussi, pour obvier à cet inconvénient, les falsificateurs ont-ils recours à l'emploi de matières colorantes étrangères, de même que, lorsqu'ils ont trop rehaussé le ton du vin, ils l'atténuent par une addition d'eau. Quand on constatera l'addition d'eau, on devra rechercher les matières colorantes et *vice versa*.

Le mouillage est reconnu par les dégustateurs expérimentés; mais on peut avoir recours à divers autres procédés.

Bouchardat a indiqué : 1° de comparer le résidu de 100 gr. de vin normal (la moyenne est de 2 gr. 2) à celui que donnera une même quantité de vin suspect; 2° de décolorer par le chlore un échantillon de vin soupçonné; 3° de traiter par l'oxalate d'ammoniaque les deux vins et d'évaluer l'oxalate de chaux précipité. Comme le plus souvent le mouillage se fait avec des eaux de puits, la quantité d'oxalate sera beaucoup plus forte pour le vin mouillé que pour le vin normal.

Ce procédé peut avoir du bon dans certains cas; mais on ne devra conclure au mouillage que d'après l'ensemble des résultats fournis par les dosages des principaux éléments qui

entrent dans la constitution d'un vin : *extrait sec*, cendres, glycérine, gomme, etc.

Ayant établi, par une série d'analyses, que les vins de Bordeaux donnent toujours une même quantité d'extrait, ou tout au moins que la variation n'est que très-faible entre 20 gr. et 20 gr. 80 par litre, et que la proportion d'alcool ne varie aussi que dans des proportions insignifiantes, de 0,005 à 0,015 tout au plus, et peut être évaluée en moyenne à 0,010, MM. Girardin et Preisser sont arrivés à reconnaître l'addition d'eau dans les vins. Ils prennent 10 cent. cubes de vin, qu'ils placent dans une petite capsule tarée avec soin et qu'ils font évaporer jusqu'à siccité dans une étuve chauffée à 100° ; ils en prennent alors le poids. D'autre part, ils déterminent, au moyen de l'alambic de Salleron, la richesse du même vin en alcool absolu.

Comme, dans l'opération du *vinage* ou *alcoolisation* et du mouillage, les marchands n'ont pas pris soin d'ajouter à leurs mélanges assez de matières solides propres au vin pour compenser la diminution proportionnelle que ces mélanges éprouvent en extrait de vin, par l'addition de l'eau et de l'alcool, la différence des produits obtenus permettra de reconnaître la fraude.

Pour déterminer la quantité de liquide ajoutée, ils établissent à quel volume de vin pur correspond la quantité d'extrait de vin obtenu (soit 14 gr. 5), au moyen d'une proportion :

$$1000^{\text{cc.}} : x :: 20,0 : 14,5$$

$$\text{d'où } x = \frac{1000 \times 14,5}{20} = 725 \text{ cent. cubes}$$

Ainsi, dans le vin suspecté, il n'y a que 725 gr. par litre de vin pur, loyal et marchand ; le reste est donc de l'eau et de l'alcool absolu.

Quand la quantité d'extrait est exagérée pour la qualité d'un vin examiné, il y a lieu de rechercher la quantité véritable de

glucose qui s'y trouve mêlée, et qui pourrait tromper sur la quantité véritable de l'extrait ; dans tous les cas, on devra en défalquer la quantité de glucose trouvée.

DU PLATRAGE DES VINS

Cette opération consiste à mélanger les raisins, soit intimement, soit par couches, avec du plâtre cuit dans la proportion habituelle de 1 à 2 kg. pour 100 kg. de raisin, et à soumettre le tout au foulage. Mais d'après M. Girard, directeur du laboratoire de Chimie de la ville de Paris, il n'est pas rare de voir cette proportion largement dépassée, et certains producteurs ajoutent à leur raisin jusqu'à 9 à 10 0/0 de plâtre. Plus rarement le vin est mis en contact et agité avec du plâtre seulement, puis décanté, après que la fermentation a cessé.

Cette pratique était usuelle et déjà fort répandue dans plusieurs départements vinicoles de France, lorsque, en 1839, un certain M. Sérane se fit breveter pour un perfectionnement dans le travail des vins, qui ne consistait en autre chose qu'en une addition au moût d'une certaine quantité de plâtre. Au dire de l'inventeur, les avantages de cette addition étaient les suivants :

- 1° Le vin mûrissait plus vite ;
- 2° Sa couleur devenait plus intense ;
- 3° Son degré alcoolique augmentait et, par suite, assurait une meilleure conservation ;
- 4° Le plâtre en se déposant entraînait la lie, clarifiait le vin et le préservait de certaines maladies, comme la fermentation ultérieure.

C'est surtout à cette dernière propriété qu'est due la rapide extension du plâtrage. Avant les beaux travaux de Bussy et Buignet et de M. Chancel, on ne connaissait pas le mécanisme

du plâtrage et les réactions chimiques qui se produisent dans le vin à la suite de cette opération.

Nous allons résumer aussi brièvement que possible l'état de nos connaissances à cet égard.

Voyons d'abord ce qui se passe dans la pratique du plâtrage à la cuve. Dès que le raisin a été foulé en présence du plâtre, ce dernier tend à se dissoudre dans le liquide sucré qui a pris naissance ; peu à peu la température s'élève de 25 à 30° ; un litre de moût est alors capable de dissoudre jusqu'à 2 gr. 50 de plâtre ; mais peu à peu le moût sucré fermente, de l'alcool prend naissance, et, comme le sulfate de calcium est moins soluble dans ce nouveau liquide alcoolique que dans le précédent, il s'en précipite une certaine quantité qui augmente de plus en plus, jusqu'à ce que la fermentation s'arrête, et que le liquide se refroidisse, de telle sorte qu'il ne reste plus que des traces de plâtre dans le vin fait.

Mais, dans sa retraite, le plâtre n'est pas resté inactif : en s'hydratant, il cristallise et forme par l'entre-croisement de ses cristaux, un lacin à mailles serrées capable d'emprisonner les matières albuminoïdes tenues en suspension dans le vin et pouvant les entraîner par dépôt.

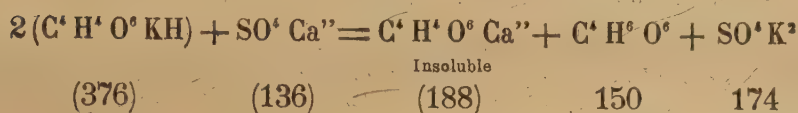
On voit ici la grande analogie de l'action physique du plâtre avec le collage.

Mais, là ne s'arrête pas le rôle du plâtre, qui a été plus profond et qui a exercé une action chimique fort intéressante à étudier sur les éléments constituants du vin.

On sait que, de tous les fruits, le raisin est le plus riche en bitartrate de potasse, et que toutes les parties de sa grappe en sont remplies ; si bien que, lorsque le moût se sera saturé de crème de tartre, il restera encore de ce sel une large provision en réserve. Nous avons dit plus haut que, par l'effet du plâtrage, le moût s'était saturé de sulfate calcique, de telle sorte que, à un moment donné, bitartrate de potasse et sulfate

de calcium agiront l'un sur l'autre pour donner naissance à du tartrate de calcium insoluble qui, en se déposant, produira, tout comme le sulfate de chaux, un véritable feutrage au sein du liquide, de telle sorte que ferments et débris seront reçus sur ce filtre d'un nouveau genre et la limpidité du vin sera irréprochable.

Essayons de traduire ces faits par une formule :



D'après cette relation, le plâtrage aurait donc pour effet de faire entrer en dissolution, d'abord du sulfate neutre de potasse, puis une certaine quantité d'acide. Ce qui frappe tout d'abord, c'est que l'acidité de 376 gr. de crème de tartre est la même que celle de 150 d'acide tartrique ; donc, le titre acidimétrique d'un vin n'aura pas été modifié par cette opération. Il n'en sera pas de même si le sulfate de chaux a été ajouté dans la vendange. En effet, l'expérience démontre que la quantité de raisins pouvant donner un litre de vin peut aussi fournir de 8 à 9 gr. de tartre, et que cependant le vin obtenu n'en renferme que 2 gr. 50 à 3 gr. par litre. Une grande quantité restera donc dans le marc. Supposons donc que l'on ajoute le plâtre dans la vendange elle-même. Le jus de raisin va se trouver en présence d'un excès de bitartrate ; la partie dissoute va réagir sur le sulfate de chaux comme il a été dit précédemment ; du tartrate de calcium va se déposer et une quantité proportionnelle de crème de tartre va entrer en dissolution. On voit donc que l'acidité du vin doit augmenter dans de notables proportions.

Voyons maintenant à quel état se trouvera la potasse dans le vin plâtré :

$C^4 H^6 O^6$ et $SO^4 H^2$ vont se partager la potasse d'après la réaction suivante :



En effet, l'expérience démontre que $C^4 H^6 O^6$ mis en présence d'une dissolution de sulfate neutre de potasse y détermine la formation d'un précipité de crème de tartre.

En fin de compte, qu'est devenu le vin à la suite de cette manipulation ?... Il est devenu limpide, sa couleur s'est avivée, de violacée elle est devenue rouge ; en terme de viticulture, il a pris du *brillant*. Cette qualité est le résultat d'une action chimique dont on doit rechercher la cause dans l'acide sulfurique libre que le plâtrage a introduit dans le vin.

Malgré les expériences si précises de Bussy et Buignet et de M. Chancel, des différences d'opinion ont continué à se manifester au sujet de l'action que le plâtre est supposé exercer sur le moût. M. R. Kayser, de Nürberg, a repris la question il y a deux ans et a publié le résultat de ses observations (1) qui nous semblent trancher le différend dans le sens des conclusions des chimistes français.

Les expériences de M. Kayser ont porté sur l'action qu'exerce le sulfate de calcium sur le tartre en présence de l'alcool.

Des solutions concentrées à froid de 1 volume de tartre et de 2 vol. 1/2 de sulfate calcaïque ont été mélangées, après quoi l'on a ajouté au mélange une quantité suffisante d'alcool jusqu'à ce que le mélange en contienne 10 volumes p. 0/0 environ. Après plusieurs jours d'attente, un dépôt cristallin très-considérable s'est formé et l'on a constaté que ce dépôt consistait en tartrate neutre de calcium. La liqueur filtrée et

(1) Repertorium der Analytischen Chemie für Handel, Gewerbe, und öffentliche Gesundheitspflege 2, 1881.

débarrassée de son dépôt a été évaporée jusqu'à un petit volume et a donné de nouveau un précipité cristallin que l'analyse a démontré être du plâtre.

Après avoir filtré pour se débarrasser de ce précipité et évaporé au bain-marie le liquide clair, on obtenait un résidu très-acide et cristallisé qui consistait en sulfate neutre de potasse mélangé d'une petite quantité de tartrate acide de calcium. On filtrait à nouveau pour se débarrasser de ce dernier précipité, et on obtenait une liqueur très-acide : l'analyse montrait dans cette liqueur la présence de l'acide sulfurique libre.

La réaction entre le plâtre et le tartre peut être représentée par la relation suivante dans le cas d'un vin plâtré après le décuvage :



A l'exception de quelques traces, la totalité de l'acide tartrique du vin est précipitée de ce dernier par le plâtre sous forme de tartrate neutre de calcium, ce qui s'accorde avec ce fait que les vins plâtrés après le décuvage ont été souvent trouvés dépourvus de tartre.

DE LA TOLÉRANCE DES VINS PLÂTRÉS ET DE LEUR EFFET SUR L'ORGANISME

La question sanitaire soulevée par la pratique du plâtrage, bien que longuement discutée en France surtout, où depuis 40 ans elle est à l'étude, n'a pas encore reçu de solution définitive, et les avis des gens les plus compétents en ces matières sont encore aujourd'hui fort partagés.

Les premières plaintes qui aient été formulées contre les vins plâtrés sont celles de l'armée française d'Afrique, à Oran, où des contestations juridiques s'élevèrent sur les rapports des médecins militaires, qui attribuèrent à l'usage des vins plâtrés

l'origine de certaines maladies. *Servoisier*, pharmacien principal de l'hôpital militaire d'Oran, rapporte plusieurs observations de troubles pathologiques imputables aux vins plâtrés.

En 1856, des observations plus précises furent faites à Saint-Martin d'Estreaux (Loire), où une véritable épidémie éclata par suite de l'usage général du vin plâtré. On dit même que l'hôpital de la localité fut insuffisant pour contenir tous les malades. L'expertise des vins saisis montra qu'ils contenaient, outre le plâtre, une certaine quantité d'alun, en sorte que son action nuisible ne pouvait être attribuée au plâtrage seulement. L'usage des vins plâtrés provoque souvent des coliques et des vomissements passagers ; les symptômes d'empoisonnement provoqués par le vin plâtré sont essentiellement fugaces ; mais, lorsqu'il s'agit d'un produit naturel comme le vin, la société est en droit d'exiger que non-seulement les produits qu'on lui présente ne deviennent pas, par suite de manipulations qu'on leur a fait subir, nuisibles à la santé, mais encore qu'ils soient exempts de substances étrangères, telles surtout que le sulfate de potasse. C'est ainsi que les ministres de la guerre et du commerce français ont décidé de refuser tous les vins destinés aux hôpitaux militaires et qui contiendraient plus de 2 gr. de sulfate neutre de potasse par litre.

C'est ainsi également qu'une ordonnance du canton de Berne, datée du 10 septembre 1879, concernant la police des boissons alcooliques, a déterminé comme limite supérieure de la teneur en sulfates des vins clarifiés par l'addition du plâtre, 2 gr. de $\text{SO}^4 \text{K}^2$ par litre.

Des plaintes se sont élevées au sujet des entraves qu'ont mises les pouvoirs publics à l'opération si généralement répandue du plâtrage. Mais il résulte de ce que nous venons de dire qu'on ne peut sans danger pour la santé publique laisser plus longtemps au commerce la liberté absolue du plâtrage

des vins ; aussi verrions-nous avec plaisir une loi interdire la clarification du vin qui introduirait plus de 2 gr. par litre de sulfate de potasse.

D'ailleurs, pour montrer combien sont profondes les modifications apportées à la constitution du vin par cette pratique routinière du plâtrage, nous allons citer les conclusions d'une étude très-approfondie qu'a faite de cette question une commission composée de MM. Thizeaux, Langlois, Tripier et Poggiale. Ces conclusions sont les suivantes (1) :

1° En général, on ne peut distinguer au goût les vins plâtrés de ceux qui ne le sont pas ;

2° Le plâtrage diminue l'intensité de la coloration des vins ;

3° Le plâtrage a pour effet de substituer au carbonate des cendres une quantité équivalente de sulfate neutre de potasse ;

4° Le phosphate de potasse que contiennent naturellement les vins subit également une double décomposition : il se fait du sulfate alcalin, tandis que l'acide phosphorique s'unit à la chaux pour former du phosphate tricalcique insoluble ;

5° La teneur totale en sels de potasse est fréquemment plus élevée dans les vins plâtrés que dans les vins naturels.

6° Le plâtrage, enfin, modifie profondément la nature du vin, non-seulement en élevant sa teneur en sels de potasse (et aussi de magnésie), mais surtout en substituant au tartrate de potasse, qu'il contient à l'état normal, le sulfate.

Nous extrayons du rapport de Poggiale les analyses suivantes de cendres de vins plâtrés ou non plâtrés.

Il obtint pour un litre de vin :

(1) Annales d'hygiène publique, II, 10, 305.

Vin de Montpellier

	Non plâtré.	Plâtré
SO ⁴ K ²	0 gr. 395.....	2 gr. 996
SO ⁴ Ca ²		0 gr. 335
CO ³ K ²	1 gr. 869.....	
(Ph O ⁴) ² Ca ²	}	0 gr. 995
(Ph O ⁴) ² Mg ²		
Al ³ O ³		
Fe ² O ³		
Si O ²	0 gr. 035.....	0 gr. 0055
Ca O.....	0 gr. 082.....	0 gr. 142
Mg O.....	0 gr. 066.....	0 gr. 257
Ph O ⁴ K ²	traces sensibles.....	
Chlorures.....	traces.....	traces sensibles.
	2 gr. 972	4 gr. 480

Evaluation du plâtrage

Les caractères qui permettent de le reconnaître sont le dosage de la crème de tartre et de l'acide sulfurique quand le vin a été plâtré après le décuvage, et le dosage de l'acide sulfurique seulement quand le vin a été plâtré à la cuve.

Le dosage de la crème de tartre s'effectuera par les procédés que nous avons indiqués.

Quant au dosage de l'acide sulfurique, il est constant, d'après de nombreuses analyses, que les vins non plâtrés renferment :

	au minimum	au maximum
SO ⁴ H ²	0 gr. 109	0 gr. 328
SO ⁴ K ²	0 gr. 194	0 gr. 583

Si donc, on trouve dans un vin plus de 0 gr. 583 de $\text{SO}^4 \text{K}^2$, on pourra conclure au plâtrage.

Le dosage de l'acide sulfurique s'effectue sur le vin lui-même et non sur les cendres. Pour y procéder on verse dans un ballon d'une contenance de 500 cent. cubes environ 100 cent. cubes du vin suspecté et on l'additionne de 20 cent. cubes d'acide nitrique pur. On porte à l'ébullition : la matière colorante du vin est détruite et l'on obtient un liquide d'une couleur ambrée. On ajoute alors au liquide en ébullition un excès de chlorure de baryum par petites portions et l'on fait bouillir pendant un quart d'heure. On laisse déposer le précipité de sulfate de baryte formé et on le recueille sur un filtre sans plis dont le poids des cendres est connu. On le lave suffisamment pour enlever tout le chlorure de baryum en excès, on sèche et l'on calcine ; dans le cas où le sulfate de baryte s'est légèrement coloré en noir par suite d'une transformation partielle en sulfure au contact du charbon du filtre, on l'oxyde à l'aide de quelques gouttes d'acide nitrique, on calcine de nouveau et l'on pèse : on déduit du poids obtenu le poids des cendres du filtre. Soit 0 gr. 325 le poids du sulfate de baryte donné par 100 cent. cubes de vin. On sait que 233 gr. de $\text{SO}^4 \text{Ba}$ correspondent à 174 de $\text{SO}^4 \text{K}^2$; on déduit de là par une simple proportion que la quantité de sulfate de potasse que contient un litre du vin examiné est égale à 2 gr. 427.

D'autres procédés ont été donnés par divers auteurs pour évaluer rapidement, d'après leur dire, le plâtrage des vins ; mais aucun ne nous paraît suffisamment exact et plus rapide que celui que nous venons de signaler ; aussi les passerons-nous sous silence.

Mentionnons cependant un procédé assez expéditif dû à M. H. Marty, professeur au Val-de-Grâce. L'auteur prépare une solution titrée de chlorure de baryum qui contient pour 1000 cent. cubes :

Chlorure de baryum : 14 gr.

Acide chlorhydrique : 50 gr.

1 cent. cube de cette solution = 0 gr. 005384 d'acide sulfurique anhydre. Pour avoir avec cette solution la quantité d'acide sulfurique contenu dans un litre de vin, il suffit de chercher la quantité de cette liqueur qui précipite exactement tout l'acide sulfurique de 50 cent. cubes de vin ; en multipliant ce nombre par 0,10768 on a le nombre de grammes de SO^4 contenus dans un litre. 3 cent. cubes de cette liqueur précipitent exactement l'acide sulfurique que renferment 50 cent. cubes de vin. Si, après filtration, il se produit un louche par l'addition de chlorure de baryum, le vin est plâtré. Si 10 cent. cubes ne précipitent pas tout l'acide sulfurique, il y a plus de 2 gr. de $\text{SO}^4 \text{K}^2$ par litre.

DÉPLATRAGE

Les vins plâtrés constituant la partie dominante des vins ordinaires, et étant frappés en maints endroits d'un grand discrédit, le commerce a eu l'idée toute naturelle d'examiner si ces vins ne pourraient pas être purgés des sulfates incriminés, ne pourraient pas être *déplâtrés*, comme on dit vulgairement. C'est aux sels de baryte que l'on s'est adressé pour cette coupable manipulation. M. Carles affirme que des vins déplâtrés ont été soumis à son examen et qu'il y a trouvé un grand excès de sels de baryte. Cette pratique nous semble présenter de graves dangers pour la santé publique, car généralement on se contente pour enlever les sulfates de projeter dans le fût une solution de chlorure de baryum, d'agiter, de laisser déposer et de décanner.

Il ne se forme pas seulement dans cette opération, — au cas où l'on n'aurait employé qu'une quantité de sels de baryte équivalente à la quantité d'acide sulfurique à précipiter, — du sul-

fate de baryte qui est à peu près insoluble, mais aussi du tartrate de baryte qui l'est beaucoup moins. Son insolubilité diminue même d'autant plus qu'il se trouve en présence d'un plus grand excès d'acide tartrique.

On conçoit dès lors les dangers qui peuvent résulter de cette opération, qui a pour effet d'introduire dans le vin des sels de baryte qui sont éminemment toxiques.

On reconnaitra d'ailleurs facilement cette adultération en soumettant les cendres à l'analyse.

DE L'ALUNAGE DES VINS

La fraude des vins par l'addition d'une certaine quantité d'alun n'est assurément pas des plus communes ; cependant, on la pratique quelquefois dans le Midi lorsque la vendange manque d'acide tartrique, que le vin conserve de la douceur, et lorsque, enfin, il affecte les divers caractères qui le prédisposent à la *tourne*. C'est encore à l'alun que l'on confie le soin de remplacer le plâtre ou l'acide tartrique, pour aviver la teinte vineuse, et pour donner au vin une saveur âpre astringente qui masque le mouillage. Cette sophistication est loin cependant d'être à tout point de vue innocente : aussi, les hygiénistes la condamnent-ils aussi sévèrement que les tribunaux.

Pour reconnaître l'addition d'alun au vin, Chevalier et Baudrimont recommandent de verser d'abord dans le vin du chlorure de baryum en quantité suffisante pour décomposer tous les sulfates, y compris celui d'alumine, et les transformer en chlorures. Lorsque la liqueur s'est déposée, on filtre, et, dans le liquide clair, on ajoute un excès d'oxalate d'ammoniaque qui purge la liqueur des sels calcaires. On filtre de nouveau, puis on décolore par le noir animal lavé ; il ne reste plus qu'à traiter par l'ammoniaque le liquide ainsi décoloré pour obtenir,

au dire des auteurs, toute l'alumine en flocons gélatineux qu'on sépare par filtration, et qu'on pèse après dessiccation convenable.

Comme le fait justement remarquer M. Carles, ce procédé est défectueux, car quelque précaution que l'on ait prise pour laver le noir, on ne peut le priver absolument de tous les phosphates terreux. Or, ces sels, au contact des acides du vin, sont susceptibles de rentrer, au moins en partie, en dissolution et de se reprécipiter avec toutes les allures de l'alumine, lorsque intervient l'ammoniaque.

Une autre méthode pour doser l'alun dans les vins a été proposée par Lassaigne. Bien que recommandée par plusieurs chimistes, elle ne nous paraît pas moins devoir être rejetée pour les raisons que nous indiquerons plus loin. Cette méthode consiste à précipiter à chaud par l'acétate neutre de plomb en excès la matière colorante, les tartrates, chlorures, phosphates et même les sulfates dont les bases sont transformées en acétates. Le liquide bien filtré est soumis à l'action du gaz hydrogène sulfuré jusqu'à refus pour séparer le plomb. On jette sur un papier et l'on obtient alors une liqueur incolore. Par l'ébullition, on la prive d'hydrogène sulfuré, puis enfin on neutralise par l'ammoniaque. L'alumine se sépare alors en entraînant des traces de fer.

Quand on soumet des vins, que l'on sait avoir été alunés, aux opérations ci-dessus, on est tout étonné de n'obtenir que des traces inappréciables d'alumine. Ces résultats, cependant, sont conformes à la loi générale. On sait, en effet, que la présence des matières organiques dans le liquide s'oppose à la précipitation de l'alumine. Or, ces matières, dans l'espèce, sont relativement abondantes, car tous les réactifs employés sont impuissants à priver le vin suspect des sucres, de la glycérine, de la mannite, de l'alcool, etc.

Il sera donc de toute nécessité, quand on voudra doser l'alu-

mine dans un vin, de détruire et la matière colorante et la matière organique qu'il renferme, par la calcination.

M. Carles conseille d'opérer de la manière suivante pour arriver à un dosage sûr et rigoureux (1) :

On évapore 500 cent. cubes du vin suspecté et l'on calcine le résidu, de façon à obtenir des cendres débarrassées du charbon. On dissout ensuite ces cendres dans l'eau distillée aiguisée d'acide chlorhydrique, on filtre, on porte le liquide clair à 100°, et on le traite par la soude caustique en excès. Cet alcali précipite les phosphates et l'alumine, mais redissout seulement cette dernière. On filtre de nouveau la liqueur et on ajoute dans le liquide filtré du chlorhydrate d'ammoniaque ; on fait bouillir pendant quelques instants et toute l'alumine se sépare. Afin d'éliminer les traces sensibles de potasse qu'elle retient dans cette opération, cette même alumine est redissoute dans l'acide chlorhydrique et reprécipitée une dernière fois par l'ammoniaque. On sèche, on calcine et l'on pèse.

Du poids de l'alumine, on déduit ensuite le poids de l'alun contenu dans le vin, sachant que 100 milligrammes d'alumine correspondent à 0 gr. 926 de sulfate double d'alumine et de potasse.

DU SALAGE DES VINS

C'est une sophistication que l'on fait subir au vin sur une assez grande échelle, surtout dans le Midi. Bien que cette sophistication soit sans danger pour la santé publique, elle n'en a pas moins pour effet d'introduire dans le vin une substance qui lui est presque absolument étrangère, excepté cependant pour les vins qui proviennent des vignobles situés

(1) Journal de Pharmacie et de Chimie, 4^e année, 5^e série, mai 1883.

dans le voisinage de la mer. Cette addition de sel marin à la vendange a pour but de donner du *brillant* au vin ; il semble produire un effet analogue à celui du plâtrage.

Pour reconnaître cette sophistication, on incinère 100 cent. cubes de vin à une température aussi basse que possible pour éviter la volatilisation des chlorures. On dissout ensuite ces cendres dans l'eau distillée, et l'on additionne la solution de quelques gouttes de chromate neutre de potasse. A l'aide d'une burette graduée remplie jusqu'au zéro d'une solution de nitrate d'argent, contenant pour 1000 cent. cubes un dixième d'équivalent, soit 17 gr., on verse goutte à goutte une quantité suffisante de cette dissolution pour précipiter complètement le chlore ; on reconnaît qu'on est arrivé au terme de l'essai lorsque le précipité commence à se colorer en rouge. Supposons qu'il ait fallu ajouter 24 cent. cubes de la liqueur titrée d'argent, nous dirons :

1000 cent. cubes de la solution argentique = 17 gr. Ag AzO' ou

5 gr. 0008 Na Cl

1 cent. cube = 0 gr. 0058

et 24 cent. cubes = 0 gr. 0058 $\times$ 24 = 0 gr. 1392

Donc, la quantité de sel marin renfermée dans un litre de vin équivaut à 1 gr. 392.

DU MUTAGE DES VINS PAR L'ACIDE SULFUREUX

Nous avons vu, en nous occupant de la préparation des vins de liqueur, que l'on empêche la fermentation qui pourrait se produire ultérieurement dans ces vins, à l'aide d'acide sulfureux.

Bien des procédés ont été signalés pour rechercher l'acide sulfureux dans les vins. Contentons-nous de signaler les plus récents.

Wartha distille 50 cent. cubes environ de vin et recueille les 2 ou 3 premiers cent. cubes qui passent à la distillation ; il y ajoute quelques gouttes d'une solution étendue de nitrate d'argent. Si une certaine quantité de gaz sulfureux était dissoute dans le vin, il se formera un précipité blanc que l'on distinguera facilement d'un précipité de chlorure en ce qu'il est soluble dans l'acide nitrique, tandis que ce dernier y est insoluble.

Liebermann a signalé dernièrement deux ou trois réactions encore plus sensibles.

1° On distille 15 à 20 cent. cubes de liquide, on ajoute au distillatum un égal volume d'eau, puis quelques gouttes d'une solution d'iodure de potassium. Si l'acide sulfureux est en quantité assez grande, la liqueur se colore en jaune brun ; s'il n'y a que des traces de ce gaz, le chloroforme agité avec le mélange devient rouge rosé. Cette réaction permet de reconnaître nettement l'acide sulfureux dans 2 cent. cubes d'un liquide qui n'en renferme que $\frac{1}{500,000}$.

2° Le vin est distillé dans un petit matras ; le produit de la distillation est additionné d'acide chlorhydrique et de chlorure de baryum, d'où il ne résulte aucun précipité ; puis on ajoute un peu d'acide azotique et l'on fait bouillir dans un matras. Si le mélange contenait de l'acide sulfureux, il se dépose du sulfate de baryte.

3° On peut encore utiliser la réaction recommandée par Fordos et Gélis, la transformation de l'acide sulfureux en hydrogène sulfuré par le zinc et l'acide chlorhydrique. On substitue avantageusement l'amalgame de sodium au zinc parce que ce métal renferme fréquemment du soufre. On reconnaît l'hydrogène sulfuré par le papier d'acétate de plomb, et par la coloration violette qu'il produit, quand on le condense dans une solution alcaline de nitro-prussiate de soude.

ADDITION D'ACIDE SULFURIQUE AU VIN

On a ajouté de l'acide sulfurique au vin pour en aviver la couleur et pour lui donner de la verdeur. Cette adultération se reconnaît en versant quelques gouttes de vin sur un filtre de papier et en laissant évaporer spontanément. Si le vin est naturel, la tache est bleue-violacée ; elle est, au contraire, rouge hortensia si le vin contient de l'acide sulfurique. Du papier imprégné de vin naturel ne s'altère pas, tandis que, si le vin est additionné d'acide, il devient friable et cassant (Delarue).

ADDITION DE SULFATE DE ZINC

Pour améliorer les vins gâtés, des vignerons ont eu l'idée de les additionner de vitriol blanc ou sulfate de zinc. Cette sophistication se reconnaît en évaporant le vin à consistance d'extrait, puis incinérant le résidu. On reprend les cendres par l'acide nitrique et on porte à l'ébullition pendant un quart d'heure pour peroxyder le fer, on filtre la liqueur refroidie et l'on traite par l'ammoniaque qui donne un précipité blanc sale, floconneux, soluble en partie dans un excès d'alcali ; on filtre de nouveau pour séparer le sesquioxyde de fer qui s'est précipité et l'on évapore pour chasser l'excès d'ammoniaque et précipiter l'oxyde de zinc qu'on dessèche et qu'on pèse.

ADDITION DE LITHARGE

On a tenté d'adoucir les vins avec de la litharge quand ils sont très-âpres et acides. Cette pratique qui, d'après Müller, aurait été imaginée par Martin le Bavarrois, prêtre de la Forêt-Noire, remonte à des temps déjà reculés, car les ordonnances ancien-

nes indiquent cette manœuvre comme ayant occasionné de graves accidents à Paris. Cette falsification paraît être moins fréquente aujourd'hui que par le passé, mais elle est facile à déceler. D'un côté, si l'on traite le vin par un courant d'hydrogène sulfuré, on a un précipité floconneux noir. Il vaut mieux, toutefois, évaporer le vin, incinérer le résidu, traiter les cendres par l'acide nitrique étendu et rechercher le plomb dans la liqueur par les méthodes usitées en chimie analytique.

ADDITION DE VITRIOL VERT AU VIN

On a signalé cette falsification qui se pratique dans le même but que l'addition d'alun. Elle est toutefois assez rare. On peut d'ailleurs la reconnaître aisément par les réactifs du fer ou encore par les sels solubles de baryum.

ADDITION D'ACIDE TARTRIQUE

L'addition de cet acide communique au vin une saveur aigrelette agréable, et facilite le développement du bouquet ; son addition modérée est utile pour permettre au vin de conserver sa limpidité toute l'année, mais elle doit se faire toujours avec précaution. Cette addition se reconnaît en mêlant au vin suspect deux fois son volume d'une solution de chlorure de potassium saturée à 15° ; on agite fortement le mélange avec une baguette de verre et on obtient, en sept à huit minutes, un dépôt cristallisé de bitartrate. On peut reconnaître ainsi la présence de 1/700 d'acide ajouté. Si le vin est naturel, le dépôt ne se fait qu'après plusieurs heures d'agitation (Defarue).

On pourra doser de la manière suivante l'acide tartrique ajouté au vin (1) :

(1) Agenda du Chimiste, 1883, page 282.

On prendra 50 cent. cubes de vin, on en saturera 10 cent. cubes avec de la potasse, puis on le mélangera avec la portion restante (40 cent. cubes) et l'on agitera $\frac{1}{5}$ du liquide ainsi obtenu, avec 50 cent. cubes de la liqueur éthéro-alcoolique préparée, ainsi que nous l'avons dit à propos du dosage de la crème de tartre.

La quantité d'acide que l'on trouve maintenant dans le bitartrate de potassium, en plus de celle qu'on avait obtenue pour le premier dosage de bitartrate de potassium sans addition de potasse, correspond environ à la moitié de l'acide tartrique libre contenu dans le vin.

ADDITION D'ACIDE SALICYLIQUE AU VIN

On a signalé, en 1877, l'addition faite au vin d'une certaine quantité d'acide salicylique, qui possède la curieuse propriété d'empêcher toute fermentation ultérieure et d'assurer la conservation des matières organiques ; c'est ainsi que quelques centigrammes de cet acide ajoutés à un litre de moût suffisent pour arrêter la fermentation et pour conserver le jus de raisin à l'état sucré.

Un vin fermenté, mais contenant encore du sucre, peut voyager par les plus grandes chaleurs, sans se troubler, s'il a reçu une addition de quelques grammes d'acide salicylique par hectolitre.

L'usage de ce précieux agent ayant été prohibé par l'Administration française, il est fort intéressant de pouvoir s'assurer si un vin est ou non salicylé.

L'acide salicylique se colore en violet sous l'action du perchlorure de fer ; cette réaction est, jusqu'à présent, la seule qui permette de déceler la présence de cet acide ; mais sa sensibilité ne laisse rien à désirer. Aussi tous les procédés

mis en œuvre pour rechercher la présence de cet acide dans les vins ne diffèrent-ils que par le mode opératoire.

M. Yvon conseille d'opérer de la manière suivante :

On verse 20 cent. cubes de vin dans un tube à essai, et on les additionne d'un demi-cent. cube d'acide chlorhydrique environ. On agite, on met ainsi en liberté l'acide salicylique, dans le cas où l'on se serait servi de salicylate de soude; on ajoute ensuite trois cent. cubes d'éther et l'on renverse plusieurs fois le tube sans agiter violemment, de façon à ne pas émulsionner l'éther.

Cela fait, on maintient le tube vertical, l'éther dissout l'acide salicylique mis en liberté, on décante avec une pipette, et il ne reste plus qu'à caractériser l'acide salicylique.

Pour y arriver, on place dans un verre à pied une solution étendue de perchlorure de fer, et l'on fait arriver à la surface la solution éthérée d'acide salicylique; il se forme presque instantanément une bande violette au point de séparation des deux surfaces, et la coloration va en augmentant et à mesure que l'éther, en se vaporisant, abandonne l'acide salicylique.

Ce mode de recherche demande à peine une ou deux minutes et on peut aisément déceler la présence d'un millionième d'acide salicylique.

On peut plus simplement aciduler fortement 30 cent. cubes du vin par l'acide sulfurique et les agiter avec 15 cent. cubes d'éther; on décante, on évapore l'éther, on dissout le résidu dans l'eau, et l'on additionne la solution de perchlorure de fer étendu. Pour peu qu'il y ait d'acide salicylique, il apparaîtra une belle coloration violette.

M. Robinet, d'Epervay, a indiqué le mode opératoire suivant (1) : On opère sur 100 cent. cubes de vin qu'on précipite par un excès d'acétate de plomb, on filtre, et l'on ajoute une quantité

(1) Journal de Pharmacie et de Chimie, 1877, page 25.

suffisante d'acide sulfurique pour précipiter le plomb. On filtre à nouveau et on traite le liquide clair par quelques gouttes d'une solution étendue de perchlorure de fer : une belle coloration violette apparaît s'il y a eu addition d'acide salicylique ; 2 ou 3 milligr. par litre sont ainsi reconnus.

FALSIFICATION PAR LES VINS DE RAISINS SECS

Depuis un certain nombre d'années, on supplée à la production du vin par l'addition ou même par la substitution, à ce dernier, d'un produit présentant de grandes analogies avec le vin, et fabriqué en grande partie à Mèze, Cette et Marseille. Ce produit, désigné sous le nom de vin de raisins secs, est le produit de la fermentation de jus sucrés provenant de raisins de Corinthe, de Thyra, de Vourla et d'autres pays d'exportation, principalement de l'Asie Mineure. Différents caractères ont été donnés pour reconnaître si un vin était naturel ou mélangé de vin de raisins secs ; nous devons avouer qu'aucun deux n'est complètement satisfaisant ; nous allons néanmoins relater les principaux essais dirigés dans ce but.

D'après M. Charles Girard, les vins de raisins secs dévient à gauche le plan de polarisation de la lumière (une colonne de 20 centimètres produit une déviation de — 1,4 à — 1,7) ; les vins de raisins secs posséderaient ce caractère à l'exclusion des vins naturels ; mais de nombreuses expériences ont montré que l'existence du pouvoir rotatoire à gauche ne donne que des probabilités. Il y a, en effet, des vins naturels ordinaires qui dévient à gauche le plan de polarisation de la lumière, de même que certains vins le dévient à droite, mais d'une très-faible quantité.

M. Reboul crut un moment avoir trouvé un caractère réel-

lement distinctif dans la proportion relativement considérable de gomme précipitable par l'alcool que l'on trouve dans les vins de raisins secs. En effet, les expériences de MM. Chancel et Béchamp avaient montré que la proportion de gomme dans les vins naturels ne dépassait pas un millième. Or, d'après M. Reboul, cette proportion atteint dans les vins de raisins secs deux millièmes et même plus. On aurait donc ainsi un caractère excellent si on n'avait pas, depuis, découvert une proportion considérable de gomme dans certains vins du Var et de la Corse. Rappelons à cet égard ce que nous avons dit à propos du dosage de la gomme dans le vin. Les nombreuses expériences que nous avons effectuées sur les vins du Midi, à l'aide du procédé Reboul, tendraient à prouver que la proportion de gomme qu'ils renferment s'élève à 2 gr. environ par litre. La recherche de la gomme n'indique donc rien de bien précis à cet égard.

Un caractère distinctif, meilleur que le précédent, résulte de la présence d'une notable quantité de sucre réducteur dans les vins de raisins secs. Dans ces sortes de vins toujours vendus jeunes, la fermentation a laissé des proportions assez élevées de sucre, qui disparaît très-lentement.

Les proportions de sucre réducteur trouvées dans les vins de Corinthe, de Thyra et de Vourla ayant quatre ou cinq mois de date, ont été, par litre, de 10 gr. 4 pour le premier; 9 gr. 05 pour le second et 8 gr. 2 pour le troisième, tandis qu'elles ne dépassent pas, en général, 2 ou 3 millièmes dans les vins ordinaires.

Les proportions des autres principaux éléments du vin : crème de tartre, glycérine, alcool, sont compris pour les vins de raisins secs dans les mêmes limites que pour les vins ordinaires.

Seul, le poids de l'extrait sec est plus fort d'un tiers environ (il est de 30 à 35 gr. par litre); ce qui est la conséquence

forcée de la quantité notable de sucre réducteur (environ 10 pour 1000), qu'on y rencontre.

Ce n'est donc qu'avec la plus grande circonspection que le chimiste doit se prononcer sur la falsification dont nous venons de nous occuper.

Une pratique assez usitée est celle qui consiste à additionner le moût d'une certaine quantité de sucre, quand le jus du raisin n'en est pas naturellement assez chargé.

Cette opération porte le nom de *gallissage*. Quand on l'effectue avec des sucres de bonne qualité, on ne fait, en somme, que fournir au jus du raisin un principe normal dont une végétation imparfaite, ou des circonstances atmosphériques défavorables, l'ont privé ; mais il arrive le plus souvent que le gallissage se pratique à l'aide de sucres inférieurs, et principalement à l'aide de sucres de fécule impurs, qu'on se procure à bas prix dans le commerce. Dans ces conditions, il importe de pouvoir reconnaître cette adultération.

Il est facile, dans la plupart des cas, de s'assurer si un vin a été gallisé ou non. Les proportions relatives des principes constituants du vin déterminés par l'analyse donneront à cet égard une indication très-importante. Dans le cas où une certaine quantité de sucre aurait échappé à la fermentation, un essai saccharimétrique indiquera à quelle espèce de sucre on a eu recours pour le gallissage.

On vend dans le commerce un produit désigné sous le nom d'*extrait sec*, pour fabriquer du vin de toutes pièces. Ce produit est constitué par une *matière extractive*, de la *gomme*, du *tannin* en quantité très-considérable, de la *crème de tartre*, de l'*acide tartrique* et de la *glycérine* ; il suffit, d'après l'auteur, d'effectuer la dissolution de ce produit dans

de l'eau alcoolisée pour obtenir du vin. Une analyse rigoureuse mettra sur la voie de cette supercherie.

Falsification à l'aide de matières colorantes étrangères

On sait que la valeur vénale des vins s'accroît dans une certaine mesure avec leur richesse de coloration. Destinés souvent à faire des coupages avec des vins plus faibles, on trouve utile qu'ils apportent une certaine intensité de coloration et qu'ils fournissent à la fois au coupage l'alcoolicité et la couleur. On sait, en effet, qu'une notable partie de nos vins du Midi, sans compter les quantités de plus en plus considérables de vins étrangers qui, depuis quelques années, entrent en France, est employée pour renfoncer la richesse alcoolique et la coloration des vins légers du Centre et de l'Ouest de notre pays.

Divers appareils portant le nom de *Colorimètres* ont été proposés pour déterminer le pouvoir colorant des vins, mais aucun d'eux, à part toutefois le *vino-colorimètre* imaginé par Salleron, n'a complètement atteint le but et répondu aux justes exigences de la pratique. Aussi nous contenterons-nous de donner le principe du *vino-colorimètre* qui nous a paru d'un maniement facile et qui, croyons-nous, peut donner, dans maintes circonstances, des indications précieuses.

La confection de cet appareil présentait de grandes difficultés : tous les vins ne possèdent pas la même couleur ; les uns sont rouges, d'autres plus ou moins violets, enfin le même vin prend, en vieillissant, une teinte jaune dite *pelure d'oignon*.

Comment donc comparer entre elles des couleurs si dissemblables?... S'il n'est pas possible d'admettre que tous les vins

sont colorés de la même nuance, pour déterminer l'intensité de cette dernière, il faut absolument créer une gamme de toutes les nuances propres aux vins rouges. C'est là ce que M. Salleron a fait, en établissant sa *gamme vino-colorimétrique*. Pour l'établir, Salleron a comparé les teintes des diverses variétés de vins rouges aux *cercles chromatiques* que M. Chevreul a créés à la manufacture des Gobelins, lesquels contiennent, comme chacun sait, classés et numérotés, des écheveaux de laine des toutes les nuances que l'art peut être appelé à reproduire.

Il a constaté de la sorte que les vins les plus violets atteignent le point de la gamme des couleurs franches que M. Chevreul appelle le *violet rouge*. Les vins vieux les plus passés — nous parlons au point de vue commercial — descendent jusqu'au 3^e *rouge* de la même gamme. Entre et y compris ces deux couleurs *violet rouge* et 3^e *rouge de couleurs franches*, il existe aux Gobelins dix gammes intermédiaires qui ont servi à M. Salleron pour dénommer toutes les couleurs des vins et déterminer leurs intensités.

La comparaison de la couleur d'un liquide tel que le vin, à celle d'un écheveau de laine ou d'un morceau d'étoffe teinte, présentait quelques difficultés. Voici comment l'auteur les a résolues. Il a fait teindre une série de rubans de satin de soie rigoureusement échantillonnés d'après les types des Gobelins; découpant ensuite des disques dans ces divers rubans, il les colle les uns au-dessous des autres sur une bande de carton, depuis le violet rouge jusqu'au 3^e rouge; enfin, à côté de ces mêmes disques colorés, il colle une autre série de disques semblables en satin blanc parfaitement incolore.

Ensuite, à l'aide d'une petite lunette portant un godet en cuivre argenté à fond de verre, et dans lequel on introduit une petite quantité de vin dont on peut à volonté faire varier l'épaisseur, on détermine quel est le ton de la gamme qui

correspond à une épaisseur déterminée de liquide. M. Salleron propose de considérer comme type de l'*Unité de couleur* le vin qui, sous l'épaisseur de 300 centièmes de millimètre possède une intensité de coloration égale à l'une des teintes de l'échelle vino-colorimétrique.

Il en résulte qu'un vin indiquant le chiffre 150 par exemple contient $\frac{300}{150} = 2$ couleurs.

Celui qui marque 100 contient $\frac{300}{100} = 3$ couleurs.

On voit que les intensités de coloration étant en raison inverse des épaisseurs, rien n'est plus facile que de comparer deux vins entre eux ou bien au type adopté.

On a souvent à rechercher si la couleur des vins a été rehaussée par des matières colorantes étrangères, ou bien encore, si on a donné à des vins blancs de valeur moindre ou à des vins de raisins secs une coloration qui permet de les vendre comme vins rouges. La coloration artificielle est encore un moyen de masquer le mouillage.

Un premier procédé bien simple, pour reconnaître si un vin est artificiellement coloré, consiste à en humecter une petite éponge bien douce et à la déposer sur une assiette renfermant quelques millimètres d'eau ; si le vin est naturellement coloré, l'eau ne dissoudra pas immédiatement le principe colorant, et il faudra de 15 à 30 minutes pour que le mélange soit complet. Si la matière colorante est d'origine étrangère, l'eau de l'assiette sera immédiatement colorée.

La teinte du vin pourra également mettre sur la voie de la sophistication.

M. A. Dupré, à la suite de nombreuses expériences, a montré (1) que la matière colorante naturelle du vin n'est pas, ou presque pas dialysable, tandis que les autres matières colorantes étrangères dialysent très-promptement.

(1) A. Dupré, The Analyst. 1876

Cependant, la matière colorante de l'orcanette ne passe pas, mais elle a un spectre particulier qui permet de la reconnaître.

M. Dupré a également indiqué le procédé suivant pour s'assurer de la présence ou de l'absence de matières colorantes étrangères dans le vin :

Il plonge pendant 48 heures un cube de gélatine dans le vin suspect : s'il se colore à peine, c'est que le vin est naturel ; s'il se colore jusqu'au centre, c'est un indice de la présence dans le vin de matières colorantes étrangères.

M. Fauré, de Bordeaux, qui s'est beaucoup occupé de la question des vins, a reconnu que la gélatine, ou mieux l'albumine, précipitent la matière colorante du vin, tandis que ces substances n'agissent que très-peu sur les matières colorantes étrangères.

M. Gautier, de Paris, a reconnu qu'en délayant dans de l'eau et en mélangeant au vin suspect un mélange de farine et de magnésie, le vin naturel était presque complètement décoloré, tandis que, pour le vin coloré artificiellement, une notable partie de la matière colorante étrangère restait.

Un assez grand nombre d'autres réactions ont encore été indiquées dans le but de s'assurer si la matière colorante est normale ou étrangère. Nous nous contenterons de signaler les principales.

Une dissolution d'hydrosulfite de soude, récemment préparé, décolore lentement un vin naturel.

Balard, Wurtz et Pasteur ont reconnu que, si l'on chauffe une petite quantité de vin en contact avec un petit cristal de sulfate ferreux, il n'y a pas de modification sensible si le vin est naturel ; si l'on ajoute ensuite au liquide 3 ou 4 gouttes d'eau bromée, le vin devient jaunâtre et trouble, sans coloration bleue s'il n'y a pas de coloration étrangère.

Le sulfate de potasse, additionné de chlorure de baryum,

donne avec les vins naturels un précipité blanc ou à peine rosé. Un petit cristal d'alun de fer donne, dans un vin naturel, un précipité jaunâtre.

M. Jacob, de Tonneins, a indiqué le procédé suivant :

Il fait une solution de sulfate d'alumine à 1/10, il mélange poids égaux de réactif et du vin suspect ; il ajoute ensuite au mélange quelques gouttes d'une solution de carbonate d'ammoniaque à 8 p. 0/0. Si le vin est naturel, il se forme une laque grisâtre peu colorée.

Un procédé également bon pour déceler la présence de matières colorantes étrangères est celui de la teinture. Il consiste à fixer la matière colorante sur un tissu approprié. Les nuances obtenues peuvent donner une indication sur la nature de la matière colorante. On se sert pour cela de laine blanche, de soie blanche ou de fulmi-coton ou, encore, de fibres mordancées ; on prend, par exemple, cinq centimètres de laine blanche qu'on fait bouillir dans un vin presque à siccité.

M. Jacquemin a donné le tableau suivant qui indique la teinte que prend un fragment de laine ainsi bouilli au contact du vin et traité par l'ammoniaque, et à quelle matière colorante elle correspond :

PAR L'EAU AMMONIACALE					
COLORATION	Faible	Lie de vin : teinte	{	Vert jaunâtre	Vin naturel.
		variée suivant le vin			
		Rosée	{	id. ou un peu verdie	Cochenille.
	Rouge	Marqué de rose	{	Décolorée C ² H ⁴ O ³ la revivifie	{ Fuchsine.
		Violet			
			{	Bleuit	Orseille.
	Marron	Cendré	{	Vert sale	Mauve.
		Violet			
			{	Fonce beaucoup.....	Campêche.
	Brun cendré.....		{	Fonce beaucoup.....	Sureau.
				Hyèble.	

La coloration disparaît par le lavage si le vin est naturel ; elle ne disparaît pas si elle provient de matières étrangères.

D'après les expériences de M. Jacquemin, si l'on fait bouillir pendant quelques minutes 20 cent. cubes de vin avec du fulmi-coton, la matière colorante du vin n'est pas fixée. Les couleurs qui sont fixées sont celles qui proviennent de la fuchsine, de la rose trémière et de l'orseille ; dans ce dernier cas, la teinte que prend le fulmi-coton est rouge, l'ammoniaque la fait virer au violet, ainsi que le liquide. Les acides la font virer au rose.

Enfin, il est un procédé général qui permet de constater, à l'aide d'étoffes mordancées, si un vin a été altéré ou non ; cette constatation est si simple qu'elle pourrait être utilisée par les personnes étrangères aux connaissances chimiques.

Le procédé consiste à teindre comparativement avec du vin pur d'une nuance analogue à celle du vin que l'on soupçonne, des fragments d'étoffe de laine chargés de différents mordants. Si l'on maintient, pendant une heure environ, à une température voisine de l'ébullition un fragment de cette étoffe mordancée par l'acétate d'alumine ou par un mélange d'alun et de crème de tartre, il se colore d'une couleur plus ou moins intense qui est celle du vin. Cette couleur n'augmente pas sensiblement d'intensité, quand on fait passer l'étoffe dans un autre bain de vin. Le premier traitement l'avait en quelque sorte saturée de cette couleur.

Mais, quand le vin est mêlé d'une petite quantité de matière colorante étrangère, l'étoffe, saturée de la couleur du vin, ne l'est pas pour cela de cette dernière matière colorante étrangère. Si, dès lors, on la fait passer dans un second ou dans un troisième bain semblable, elle se charge à chaque fois d'une nouvelle dose de matière colorante ajoutée, et, tandis qu'en opérant des réactions sur les vins purs et incriminés, les rapports dans les proportions de matière colorante du vin et

de matière colorante étrangère restant constants, ces réactions donnent naissance à des phénomènes limités dans leur sensibilité ; il arrive, au contraire, par ce procédé de teinture, que la matière colorante étrangère, s'accumulant sur le tissu, se trouve sur celui-ci en quantité proportionnellement plus grande que dans la liqueur même. Cette accumulation, on le conçoit, peut dès lors donner lieu à des changements plus faciles à apprécier.

La matière colorante ainsi accumulée peut même, dans certains cas, être détachée du tissu de manière à ce qu'on puisse constater sa nature propre ; ainsi, par exemple, en mettant dans de l'eau ammoniacale une étoffe sur laquelle a été fixé de l'indigo, on voit l'étoffe passer au vert, colorer la liqueur en bleu décolorable par les agents oxydants et désoxydants.

L'étoffe imprégnée de la matière colorante du vin pur verdit aussi par l'ammoniaque ; mais la liqueur ne se colore pas comme quand il y a de l'indigo.

Au lieu de ces teintures successives, on peut d'ailleurs, ce qui revient à peu près au même, opérer en une fois, mais en faisant intervenir alors du premier coup le volume de vin incriminé qu'on eût, dans la première méthode, employé d'une manière successive.

En variant les mordants, on peut, dans ces expériences, obtenir des résultats analogues, mais avec des colorations différentes.

Nous venons de passer en revue les principales méthodes employées pour s'assurer si la matière colorante d'un vin est étrangère ou normale ; nous devons maintenant exposer aussi succinctement que possible les méthodes spéciales qui permettent de reconnaître dans les vins examinés la présence de telle ou telle matière colorante étrangère.

On s'est adressé à un si grand nombre de matières colorantes pour sophistiquer les vins, qu'il nous est impossible de les

étudier toutes dans le cadre restreint que nous nous sommes tracé. Nous nous bornerons à signaler les principales.

On a, tour à tour, employé la *fuchsine*, le *rouge végétal*, encore appelé *rouge de Bordeaux*, les *dérivés sulfoconjugués de l'aniline* et bien d'autres matières colorantes dérivées de la houille, la *cochenille ammoniacale*, l'*indigo*, le *campêche*, l'*orcanette*, la *rose trémière*, le *sureau*, l'*hyèble*, le *myrtille*, les *bois de Brésil* et de *Fernambouc*, les baies du *phytolacca decandra*.

RECHERCHE DE LA FUCHSINE

La fuchsine a été pendant longtemps la matière colorante la plus employée pour falsifier les vins ; mais depuis que les chimistes se sont acharnés à sa poursuite et ont imaginé des procédés à l'aide desquels on peut en reconnaître des traces, le commerce des vins s'est adressé à de nouveaux colorants qui ont pu, pendant un certain temps, dépister les recherches, mais qui ont bientôt cédé aux patientes investigations du chimiste.

Bien des procédés ont été proposés pour rechercher la fuchsine : nous indiquerons d'abord le procédé de Fallières modifié par Ritter, puis celui qu'emploie M. Chancel dans sa méthode de recherche des matières colorantes étrangères au vin.

M. Ritter opère sur 200 cent. cubes environ du vin à analyser, qu'il évapore à moitié ; le liquide refroidi est introduit dans un entonnoir à robinet bouché à l'émeri à sa partie supérieure. On ajoute 10 cent. cubes d'ammoniaque, on agite vivement, puis l'on introduit l'éther par petites portions, en remuant après chaque addition. On s'arrête dès que la couche éthérée se sépare nettement. Certains vins,

surtout quand on emploie une trop grande quantité d'ammoniaque, donnent naissance à une gelée qui se sépare difficilement. Il suffit, pour la faire tomber, d'ajouter une nouvelle quantité d'éther à la surface sans remuer. On détache la couche sous-jacente avec soin, on lave la couche éthérée à deux reprises avec de l'eau, et on introduit finalement l'éther dans un vase de Bohême ou dans une fiole communiquant avec un réfrigérant de Liebig, ce qui permet de recueillir l'éther. On ajoute de la laine à broder blanche. L'évaporation au bain-marie doit se faire rapidement pour que la matière colorante se fixe sur les parties extérieures de la laine. Lorsque l'éther est vaporisé en majeure partie, on voit la laine se teindre en rouge ou en rose plus ou moins foncé suivant la proportion de fuchsine contenue dans le vin. On peut même, en opérant toujours sur la même longueur de laine, apprécier approximativement, d'après l'intensité de la coloration, la quantité de matière colorante.

Précautions à prendre. — La laine à broder ne doit pas être trop épaisse ; il ne faut pas en prendre une longueur plus grande que cinq centimètres. Ces détails ont leur importance lorsqu'il s'agit de retrouver des traces de fuchsine, ou que l'on n'a que peu de vin à consacrer aux recherches. On comprend, en effet, que la matière colorante, répartie sur une surface trop large ou à l'intérieur des divers brins de fil, ne puisse donner naissance qu'à une nuance rose très-difficile à voir.

On doit encore éviter avec beaucoup de soin d'évaporer un éther qui ne serait pas débarrassé complètement du liquide sous-jacent ; il vaut mieux attendre quelques minutes pour que les globules de liquide en suspension dans l'éther aient le temps de se précipiter. Voici ce qui peut arriver dans le cas contraire : le liquide vineux teint la laine en jaune et une coloration rosée faible peut être masquée ; le cas s'est pré-

senté assez de fois pour qu'on y prenne garde. Un autre point à ne pas négliger, c'est de n'employer que de l'éthèr absolument pur.

RECHERCHE DU ROUGE DE BORDEAUX

M. Guichard, chimiste de la Pharmacie Centrale, qui a étudié avec beaucoup de soin cette matière colorante (1), la décrit de la manière suivante :

C'est une poudre qui présente l'aspect des violets d'aniline ; elle contient de 50 à 52 p. 0/0 de matières minérales et est difficile à incinérer. Les cendres sont fusibles et formées de sulfate et de carbonate de soude avec un peu d'oxyde de fer ; elles sont alcalines. Les produits de la combustion sont, au commencement, de l'ammoniaque, puis des vapeurs acides blanches. Elle est très-soluble dans l'eau à laquelle elle communique une coloration rouge très-foncée, un peu moins soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éthèr, peu soluble dans l'ammoniaque. La solution étendue vire au violet rouge par l'acide sulfurique et au brun très-clair par l'ammoniaque. La solution concentrée, additionnée d'acide sulfurique en excès, devient bleue violacée : elle redevient rouge par l'addition de l'eau. L'ammoniaque ne la modifie pas ; la potasse la fait virer au brun. Elle teint la laine en rouge sans mordant. Quoiqu'elle contienne de l'acide sulfurique, elle ne précipite pas par les sels de baryum, ce qui fait supposer que cet acide est engagé dans une combinaison sulfoconjuguée.

La laine teinte par le rouge végétal n'est pas altérée par l'ammoniaque ; elle brunit par la potasse, vire au violet rouge par l'acide sulfurique étendu et concentré.

L'eau ajoutée ramène la couleur rouge. La solution acidulée

(1) Union Pharmaceutique, tome XXII, page 108.

fortement par l'acide sulfurique ne cède rien à l'éther, mais l'alcool amylique l'enlève complètement à cette dissolution. 0 gr. 20 par litre donnent une liqueur rouge très-colorée, 0 gr. 05 par litre donnent encore une liqueur aussi colorée que du vin un peu clair.

L'alcool amylique permet d'en retrouver 0 gr. 05 dans un litre de solution. On peut la caractériser par les réactions suivantes :

1° La solution amylique évaporée à une douce chaleur laisse sur les parois de la capsule la matière colorante qui prend tout d'un coup une coloration bleue violacée. Cette coloration est aussi vive que la formation de la murexide dans la recherche de l'acide urique.

2° Une goutte d'eau ajoutée dans la capsule ramène subitement la couleur rouge. On peut répéter cette réaction indéfiniment.

3° Une goutte d'ammoniaque ou simplement les vapeurs du flacon qui la renferme produisent le même résultat, mais on ne peut plus reproduire la couleur violette, quand toute la matière colorante est saturée d'ammoniaque.

On obtient également une coloration violette par l'addition d'un excès d'acide sulfurique. L'eau reproduit la couleur rouge. Le rouge de Bordeaux est donc une combinaison d'un acide sulfoconjugué d'une couleur rouge vif avec la soude.

M. Thomas a modifié ainsi qu'il suit le procédé de recherche du rouge de Bordeaux :

20 cent. cubes de vin suspect sont mesurés dans une capsule de porcelaine : on y plonge 20 centigrammes de soie floche, sans apprêt, en maintenant la température au bain-marie pendant six à huit minutes. On sèche et on observe la coloration, puis l'action de l'ammoniaque. Si le vin est naturel, la soie est teinte en violet lilas plus ou moins foncé, et la couleur passe au vert-pré par quelques gouttes d'ammoniaque.

Si le vin est coloré en tout ou en partie à l'aide du rouge végétal, la soie est teinte en rouge grenat, et l'addition d'ammoniaque fonce la couleur et la fait virer au brun.

PROCÉDÉ CHANCEL

Pour la recherche de la *Fuchsine*, de la *Cochenille*, de l'*Indigo*, du *Campêche* et de l'*Orcanette* (1).

Ce procédé conduit à d'excellents résultats à la condition d'être mis en pratique par une main expérimentée, et si l'on a soin de ne négliger aucun des détails de l'opération. Nous le donnons mot pour mot tel qu'il a été indiqué par l'auteur.

À dix centimètres cubes de vin suspecté, on ajoute trois cent. cubes environ d'une solution de sous-acétate de plomb au vingtième. Cette quantité suffit ordinairement pour précipiter toutes les matières colorantes. On doit d'ailleurs s'assurer après quelques minutes de repos que la précipitation est complète, et ajouter un léger excès de réactif s'il n'en était pas ainsi. Après avoir agité le mélange, on le chauffe pendant quelques instants, puis on le jette sur un très-petit filtre, et l'on recueille le liquide dans un tube à essai. Le précipité doit être lavé trois ou quatre fois à l'eau chaude.

Si la liqueur filtrée est colorée, on y recherchera la fuchsine par la réaction de Roméï. Mais il importe de remarquer que, lorsque le vin ne contient cette substance qu'en très-minime quantité, elle est retenue entièrement dans le précipité. On verra plus loin de quelle manière on en constatera la présence.

Pour rechercher les matières colorantes que peut contenir le précipité plombique, on le traite sur le filtre même par quelques centimètres cubes d'une solution de carbonate de potasse (2 gr. de ce sel sec pour 100 d'eau) et l'on a soin de faire

(1) Union pharmaceutique, 1878, page 48.

passer à plusieurs reprises la même solution sur le précipité. Celui-ci cède au réactif la fuchsine qu'il peut encore contenir, ainsi que l'acide carminamique (cochenille ammoniacale) et l'acide sulfindigotique, tandis qu'il retient entièrement les matières colorantes du campêche et de l'orcanette ; la séparation et donc très-nette.

Avec un vin naturel, la liqueur alcaline prend une teinte jaune ou jaune verdâtre extrêmement faible qui ne gêne en rien les réactions des principes colorants étrangers. Pour déterminer les matières colorantes ainsi enlevées par la solution alcaline on la soumettra aux essais suivants :

Fuchsine. — Le liquide filtré de l'expérience précédente est additionné de quelques gouttes d'acide acétique, de manière à lui donner une réaction acide, puis agité avec de l'alcool amylique. La fuchsine se dissout dans cet alcool qui prend alors une belle teinte rose, mais il est indispensable de s'assurer de l'identité de cette substance par la bande d'absorption qu'elle présente au spectroscope.

Cochenille. — Les acides carminamique et sulfindigotique ne sont pas déplacés par l'acide acétique, et, comme leurs sels potassiques sont insolubles dans l'alcool amylique, ils restent dans la solution aqueuse de l'essai précédent. Après l'avoir séparée par décantation, on la traite par une ou deux gouttes d'acide sulfurique, puis on l'agite de nouveau avec de l'alcool amylique qui, dans ces conditions, ne dissolvant que l'acide carminamique, se prêterait avec facilité à l'analyse spectrale. La cochenille ammoniacale possède, sous ce rapport, des caractères d'une très-grande netteté qui ne permettent pas de la confondre avec un autre principe colorant. Le spectre est interrompu par deux bandes obscures situées, l'une, dans le jaune verdâtre entre les raies D et E de Fraunhofer ; la seconde, dans le vert,

correspondant sensiblement dans sa partie moyenne avec la raie E; une troisième bande moins accusée se montre encore dans le bleu. Ces propriétés spectrales sont spécifiques pour la cochenille; on peut d'ailleurs, avec la solution précédente, constater la plupart des réactions fondamentales de l'acide carminamique.

Lorsque le vin est très-cochenillé, la solution de carbonate de potasse prend immédiatement une coloration rouge, qui se fonce de plus en plus à mesure qu'elle a servi à un plus grand nombre de lavages, et son intensité devient suffisante pour qu'on puisse directement l'examiner au spectroscope. Toutefois, il est préférable d'opérer comme il vient d'être dit, car, indépendamment de l'avantage que l'on trouve par là à concentrer le principe colorant sous un petit volume, le spectre de l'acide carminamique dissous dans l'alcool amylique est d'une netteté qu'il ne présente pas avec la solution aqueuse.

Indigo. — L'acide sulfindigotique est insoluble dans l'alcool amylique : aussi, lorsque le liquide de l'essai précédent a été débarrassé de la cochenille au moyen de ce véhicule, la présence de l'indigo se révèle par la coloration bleue que prend le liquide inférieur, et le spectroscope permet de le caractériser, par l'apparition d'une bande d'absorption située dans le rouge, entre les raies C et D.

Campêche. — Il reste à déterminer les matières colorantes que le carbonate de potasse n'enlève pas au précipité plombique. Dans ce but, on traite celui-ci par une solution à 1 p. 0/0 de sulfure de potassium, qui dissout à la fois la matière colorante du campêche et celle du vin. Il est possible d'extraire le rouge de campêche de la liqueur filtrée, mais il est plus simple de la rechercher directement dans le vin. Il suffit pour cela de chauffer quelques centimètres cubes de vin avec un peu de carbonate calcaire précipité, d'ajouter une ou deux gouttes d'eau de chaux et de filtrer. Le liquide filtré est à

peine coloré en jaune verdâtre avec un vin naturel ; mais, s'il y a eu coloration par le campêche, il prend une belle coloration rouge et donne alors au spectroscope sa bande d'absorption, qui caractérise le principe colorant du campêche.

Orcanette. — Le rouge d'orcanette n'est pas enlevé par le sulfure alcalin ; pour l'isoler, il suffit de laver avec soin, à l'eau bouillante, le précipité traité par le sulfure alcalin, de le laisser égoutter, puis de le traiter par l'alcool. Dans le cas de la présence de ce principe colorant, l'alcool prend une teinte rouge et il présente au spectroscope une large bande d'absorption.

Les matières colorantes que nous avons encore à passer en revue sont très-analogues à la matière colorante du vin lui-même ; elles donnent sans mélange et directement la couleur du vin. On s'est depuis longtemps adressé à elles pour la coloration artificielle de ce liquide.

Les couleurs ne sont pas seulement semblables à celle du vin par leur nuance ; il est probable qu'elles lui ressemblent beaucoup aussi par leur nature, et que, sans être identiques, ce sont du moins des espèces chimiques très-voisines. Elles présentent donc beaucoup de propriétés communes, et que partage la matière colorante du vin. C'est dire que leur recherche présente de grandes difficultés surtout lorsque ces matières colorantes se trouvent en présence de la matière colorante naturelle du vin. M. Gautier, dans son travail sur la sophistication des vins, indique plusieurs procédés qui, d'après lui, permettent de différencier ces matières colorantes de celle du vin et même de les caractériser. M. le professeur Jeanjean, dans ses études sur les matières colorantes qui nous occupent, s'est assuré que, dans la plupart des cas, les réactions indiquées par M. Gautier n'ont pas la valeur que ce dernier leur attribue

(communication orale). Cela tient sans doute à ce que les caractères que présentent les infusions de ces diverses matières colorantes, s'altérant avec le temps, changent aussi à la suite de cette altération, et qu'il est, sinon impossible, du moins très-difficile d'en affirmer la présence, quand la matière colorante que l'on soupçonne avoir été additionnée au vin s'est pour ainsi dire fondue avec la matière colorante du vin lui-même.

Il y a là un sujet d'études fort intéressant que nous nous proposons de reprendre dans les loisirs de notre profession ; mais, jusqu'ici, nous ne sachions pas que l'on puisse trouver des caractères absolument précis, et qui permettent d'affirmer d'une manière positive la présence dans un vin de matières colorantes telles que celles de la mauve, de la phytolaque, du sureau, de l'hyèble et du myrtille.

FIN

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

Nous donnons, dans ce court article bibliographique, l'indication des principales sources auxquelles nous avons puisé la plupart des renseignements contenus dans notre ouvrage.

- CHEVALIER ET BAUDRIMONT. Dictionnaire des altérations et falsifications, 5^e édition. Paris, Germer-Baillère, éditeur.
- C. HUSSON. Du vin, ses propriétés, sa composition, sa préparation. Paris, Asselin, éditeur.
- C. LADREY. Traité de viticulture et d'œnologie, 2^e édition, Savy.
- GUSTAVE CHANCEL. Mémoires de l'Académie de Montpellier, section des sciences, tome vi.
- PASTEUR. Etudes sur le vin. Paris, Savy, 1873.
- MULDER. Chemie der Weines. Leipzig, chez Weber.
- NESSLER. Der Wein, Seine Bestandtheile Chemnitz, chez E. Focke.
Behandlung der Weines, Stuttgart chez Ulmer.
- L. VON BABO. Über das Luften der Mostes. Ann. der OEnologie, tome I.
- BERTHELOT. Comptes-rendus, t. LVII, p. 795 et 983 ; t. LVIII, p. 90 et 92.
- C. LADREY. L'art de faire le vin. Paris, Savy, 4^e édit., 1880.
- BERTHELOT ET DE FLEURIEU. Sur le dosage de l'acide tartrique dans les vins et autres liqueurs alcooliques. Annales de Chimie et de Physique, 4^e série, t. I, 1864.
- DUCLAUX. Recherches sur les vins. — Annales de Chimie et de Physique, 5^e série, t. II et III, 1874.
- A. GAUTIER. La Sophistication des vins. Paris, 1877.
- FRÉSENUS. Ann. der Chemie und Pharm., t. CI.

- BLAUKENHORN ET ROSSLER. Uber den günstigen Einfluss vermehrten
Luftzutritt zum most auf den Verlauf der
Gährung.
Ann. der OEnologie, t. I.
- AD. WURTZ. Dictionnaire de Chimie pure et appliquée. —
Article Vin.
- FRÉMY. Encyclopédie chimique, tome IX, 1^{re} section.
Paris, Dunod, éditeur.
- J. BRUN. Fraudes et maladies du vin. Paris, 2^e édition.

Vu : le Directeur de l'Ecole,
E. DIACON.

Vu : le Recteur de l'Académie,
Membre correspondant de l'Institut,
G. CHANCEL.

LISTE DES PRÉPARATIONS

1. Tartrate sodico-potassique.
2. Acide hippurique.
3. Turbith minéral.
4. Oxalate d'ammoniaque.
5. Sulfate de calcium cristallisé.
6. Sulfate de manganèse.
7. Iodure de plomb.
8. Acide benzoïque.
9. Résine de scammonée.

